ZEITSCHRIFT

84331

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÖTTINGEN,
L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ,
W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN.

SECHSUNDZWANZIGSTER BAND

MIT 93 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1898.

Inhalt des sechsundzwanzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 27. Mai 1898.

Seite

M. Centnerszwer, Über den katalytischen Einfluss verschiedener Gase und Dämpfe auf die Oxydation des Phosphors. (Mit 13 Figuren im Text.) 1
J. W. Brühl, Spektrochemie des Stickstoffs. VII. 47
F. Wald, Die rechnerischen Grundlagen der Valenztheorie 77
O Knoblauch, Über die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester mehrbasischer Säuren 96
L. Mond, W. Ramsay u. *J. Shields*, Über die Einschliessung des Wasserstoffs und Sauerstoffs durch Palladium 109
H. Teudt, Versuche über das Verhalten von atmosphärischer Luft einerseits und einigen nach chemischen Methoden gewonnenen Gasen andererseits bei Temperaturen von 350—500° unter dem Drucke einer Atmosphäre. (Mit 3 Figuren im Text.) 113
S. Tanatar, Perborate und ihre Konstitution 132
W. Ramsay u. *M. W. Travers*, Die Homogenität des Heliums. (Mit 2 Figuren im Text.) 135
L. Bruner, Über die Löslichkeit des Jods in gemischten Lösungsmitteln. (Mit 4 Figuren im Text.) 145
A. A. Noyes u. *E. H. Woodworth*, Prüfung der Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei dreiionigen Salzen 152
A. Scheye, Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Wedell-Wedellsborg: „Über die Gültigkeit der Maxwellschen Gleichungen“ 159
R. Abegg, Ein einfacher Versuch zur Demonstration des Ludwigschen Phänomens. (Mit 1 Figur im Text.) 161
A. v. Hemptinne, Über die Wirkung der X-Strahlen auf die Luminiscenz der Gase 165
R. Luther, Berichtigung 170

Referate:

Abegg, R., Über die Natur der durch Kathodenstrahlen veränderten Salze 181
Arrhenius, Svante, Versuche über das Soretsche Prinzip 187
Bakker, G., Theorie der Flüssigkeiten mit einfachen Molekeln 177
Bohr, Ch., Über die Absorption von Gasen in Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen. 180

Seite

Brush, Ch. F., Die Messung geringer Gasdrucke 175
Cantor, M., Über die Geschwindigkeit reagierender Gasmoleküle 181
Cardy, H. P., Die Elektrolyse und elektrische Leitfähigkeit gewisser Stoffe in flüssigem Ammoniak 176
Christiansen, C., Experimentaluntersuchungen über den Ursprung der Berührungselektrizität. 179
Day, W. S., Eine Neuberechnung von Rowlands Wert des mechanischen Wärmeäquivalents in Bezug auf das Pariser Wasserstoffthermometer 183
Dieterici, C., Über die Dampfdrucke verdünnter wässeriger Lösungen von 0° 179
Dorn, E., Über den wahrscheinlichen Wert des Ohm nach den bisherigen Messungen . . . 185
Dorsey, E., Die Oberflächenspannung einiger verdünnter wässeriger Lösungen, bestimmt nach der Wellenmethode 174
Elbs, K., Über die Beziehungen der Elektrochemie zur organischen Chemie 185
Ershin, J. A., Über das elektrische Leitungsvermögen der Elektrolyte für sehr schnelle elektrische Schwingungen 181
Fourlinne, C., Über die Form der Atome 178
Goldschmidt, V., Über Verknüpfung der Krystallpartikel 181
Gramont, A. de, Dissociationsspektren geschmolzener Salze. Metalloide: Chlor, Brom, Jod 186
Herz, A., Über die elektrolytische Darstellung des Jodoforms 185
Herzfeld, R., Bestimmung der spezifischen Kohäsion für Kupfer, Eisen, Nickel und Kobalt 181
Jaumann, F., Automatische Quecksilberluftpumpe 186
Jäger, W., Notiz über die Herstellung des Kadmium-Normalelements 174
Jones, H. C., u. S. H. King, Messung der Dissociation von Elektrolyten durch die Siedepunktsmethode 180
Küster, F. W., Über Ionenreaktionen und ihre Bedeutung für die Elektrochemie 183
Lash Miller, W., Über die zweiten Differentialkoëffizienten von Gibbs' Funktion ζ. Die Dampfdrucke, Gefrier- und Siedepunkte ternärer Gemenge 174
Menschutkin, N., Zur Kenntnis der aliphatischen Kohlenstoffketten 173
Derselbe, Über die Regelmässigkeiten der Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verbindungen 173
Myers, J. E., u. F. Braun, Über die Zersetzung von Silbersalzen durch Druck 183
Nolf, P., Über den Nachweis der Karbaminsäure 186
Pfeffer, W., Über regulatorische Bildung von Diastase 184
Přibram, R., u. C. Glücksmann, Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem spezifischen Drehungsvermögen aktiver Lösungen 182
Rivals, P., Thermochemische Untersuchungen über einige gechlorte Verbindungen der Acetyl-, Benzoyl- und Salicylreihe 177
Rutherford, E., Die Geschwindigkeit der Bewegung und der Wiederverbindung der Ionen von Gasen, die den Röntgenstrahlen ausgesetzt waren 176
Spring, W., Bemerkungen über die Hydrolyse des Ferrichlorids 185
Tutton, A. E., Über den Zusammenhang zwischen den krystallographischen Eigenschaften von isomorphen Salzen und dem Atomgewicht der darin enthaltenen Metalle. Eine vergleichende Untersuchung der normalen Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium 181
Walden, P., Über ein neues, die Drehung steigerndes Mittel 174
Walden, P., u. O. Lutz, Über die gegenseitige Umwandlung der optischen Antipoden . . 174
Wegscheider, R., Über den Austausch von Brom gegen Chlor in aromatischen Verbindungen. 182

Bücherschau:

Alembic Club Reprints, Nr. 12—14. The Liquefaction of Gases, Papers by M. Faraday, with an Appendix. — The early History of Chlorine, Papers by Scheele, Berthollet, Guyton de Morveau, Gay-Lussac and Thénard. — Researches on molecular Asymmetry by L. Pasteur 192
Classen, A., Quantitative Chemical Analysis by Electrolysis 191
Friedländer, S., Einleitung in die Photochemie 188
Griesbach, H., Physikalisch-chemische Propädeutik. 2. Hälfte. 2. Lieferung 192
Groth, P., Tabellarische Übersicht der Mineralien, nach ihren krystallographisch-chemischen Beziehungen geordnet. Vierte, vollständig neu bearbeitete Auflage 189
Helm, G., Die Energetik nach ihrer geschichtlichen Entwickelung 190
Lehmann, O., Die elektrischen Lichterscheinungen oder Entladungen, bezeichnet als Glimmen, Büschel, Funken und Lichtbogen, in freier Luft und in Vakuumröhren 192

Seite

Meyn, R., Die absoluten mechanischen, kalorischen, magnetischen, elektrodynamischen und Licht-Mass-Einheiten, nebst deren Ableitungen, wichtigsten Beziehungen und Messmethoden etc. 191
Minet, A., Théories de l'électrolyse 189
Rudolphi, M., Allgemeine und physikalische Chemie 191

Berichtigung zu Band XXV. 192

Heft 2.

Ausgegeben am 1. Juli 1898.

R. Peters, Über Oxydations- und Reduktionsketten und den Einfluss komplexer Ionen auf ihre elektromotorische Kraft. (Mit 1 Figur im Text.) 193
F. A. H. Schreinemakers, Gleichgewichte im System: Wasser, Benzoësäure und Bernsteinsäurenitril. (Mit 12 Figuren im Text.) 237
C. Knüpffer, Chemisches Gleichgewicht und elektromotorische Kraft. (Mit 4 Figuren im Text.) 255
L. Natanson, Über Zustandsänderungen in einem in Bewegung begriffenen System 285
G. Tammann, Über die Krystallisationsgeschwindigkeit. II. (Mit 1 Figur im Text.) 307
R. Luther, Die Knallgasdissociation des Wassers in Gemengen von Wasser und Äthylalkohol 317
F. Dolezalek, Beiträge zur Theorie der Dampfspannung homogener Gemische. (Mit 3 Figuren im Text.) 321
M. Roloff, Über Lichtwirkungen. I. Teil. 337
W. Ramsay u. *M. W. Travers*, Über einen neuen Bestandteil der atmosphärischen Luft 362

Referate:

Arndt, K., Tension und Molekulardispersion organischer Verbindungen 372
Bleier, O., Über vier neue Methoden der Gasabmessung 372
Buchner, E., u. R. Rapp, Alkoholische Gärung ohne Hefenzellen 367
Bugarszky, S., Beiträge zu den molekularen Konzentrationsverhältnissen physiologischer Flüssigkeiten 374
Dyk, W., Über die wechselseitigen Beziehungen zwischen der reinen und der angewandten Mathematik 373
Elster, J., u. H. Geitel, Über das photoelektrische Verhalten von Salzen, die durch Erhitzen in Alkalimetalldämpfen gefärbt sind 370
Förster, F., u. W. Meves, Über die Herstellung des Jodoforms auf elektrischem Wege . . 371
Heydweiller, A., Zur Bestimmung der inneren Reibung fester Körper 371
Derselbe, Spezifische Kohäsion und Oberflächenspannung des erstarrenden Goldes 372
Holleman, A. F., Über die gegenseitige Umwandlung der Rechtsweinsäure, Traubensäure und inaktiven Weinsäure (Mesoweinsäure) 381
Jäger, G., u. St. Meyer, Bestimmung der Magnetisierungszahlen von Flüssigkeiten und deren Änderung mit der Temperatur 366
Klein, K. R., Über die Depolarisationsgeschwindigkeit von Quecksilber- und Platinelektroden 367
Kuenen, J. P., Über den Einfluss von Beimischungen auf die Erscheinungen beim Verflüssigen von Gasen 376
Leent, F. H. van, Über die Wirkung von Salpetersäure auf Zinn bei Gegenwart von Metallen der Eisengruppe 380
Ley, H., Über die hydrolytische Dissociation 373
Lippmann, E. O. v., Baco von Verulam 376

Seite

Lottermoser, A., u. E. v. Meyer, Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers 368
Lummer, O., Über Grauglut und Rotglut 368
Menschutkin, N., Über den Einfluss der Seitenketten auf die Verteilung der Geschwindigkeiten im Benzolring 374
Oberbeck, A., Zur Theorie der galvanischen Polarisation 370
Ramsay u. Travers, Nachtrag zu der Abhandlung auf Seite 362 365
Richards, Th. W., Bemerkung über die Geschwindigkeit des Wasserverlustes krystallisierter Salze 375
Richarz, F., u. W. Ziegler, Messung der Temperatur von Elektrolyten an der Oberfläche sehr kleiner Elektroden 371
Rimbach, E., Über Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser 374
Rose-Innes, J., Über die Isothermen des Isopentans 365
Spring, W., Über die Bedeutung der Ferriverbindungen und der Huminstoffe für die Färbungserscheinungen des Wassers und über die Ausscheidung dieser Stoffe unter dem Einflusse des Sonnenlichtes 369
Tammann, G., Über die Grenzen des festen Zustandes 367
Tornöe, H., Spektrometrisch-aräometrische Bieranalysen mit Hilfe des Differentialprisma von Hallwachs 375
Voigt, W., Beiträge zur geometrischen Darstellung der physikalischen Eigenschaften der Krystalle 369
Derselbe, Bestimmung relativer Wärmeleitfähigkeiten nach der Isothermenmethode 369
Derselbe, Weiteres zur kinetischen Theorie des Verdampfungsprozesses 369
Wadsworth, F. L. O., Über die Bedingungen, welche erforderlich sind, um die grösstmögliche Genauigkeit bei der Bestimmung spezifischer Wärmen nach der Mischmethode zu erreichen 374
Walden, P., Über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden 373
Wroblewski, A., Über die chemische Beschaffenheit der Diastase und über das Vorkommen eines Arabans in den Diastasepräparaten 366
Zeeman, P., Über Dublette und Triplette im Spektrum, durch äussere magnetische Kräfte erzeugt 376

Berichtigungen zu Band XXVI, Heft 1 384

Heft 3.

Ausgegeben am 29. Juli 1898.

H. Jahn, Über galvanische Polarisation 385
E. Divers, Die Verbindung von Ammoniumnitrat mit Ammoniak 430
V. Rothmund, Die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten und der kritische Lösungspunkt. (Mit 17 Figuren im Text.) 433
S. L. Bigelow, Katalytische Wirkungen auf die Geschwindigkeit der Oxydation des Natriumsulfits durch den Sauerstoff der Luft. (Mit 5 Figuren im Text.) 493
E. von Stackelberg, Über Lösungs- und Verdünnungswärmen. (Mit 8 Figuren im Text.) 533
W. Ramsay u. *M. W. Travers*, Über die Begleiter des Argons 564

Referate:

Antony, U., u. G. Gigli, Über die hydrolytische Zersetzung des Ferrinitrats und -sulfats . 573
Bartoli, A., Der Kompressionskoëffizient der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}; über die specifische Wärme derselben 574
Besson, A., Über Phosphoroxyd 570
Cantor, M., Bemerkungen zu Herrn Ostwalds Referat meiner Arbeit 568
Carrara, G., Zur elektrolytischen Dissociationstheorie in anderen Lösungsmitteln als Wasser. I. Methylalkohol 571
Carrara, G., u. J. Zoppellari, Reaktionsgeschwindigkeit in nichthomogenen Systemen. II. Zersetzung einiger Phosphor- und Schwefelverbindungen mit Wasser 574
Imbert, H., u. A. Astruc, Über die Neutralisation der Glycerinphosphorsäure durch Alkalien bei Gegenwart von Heliantin A und Phenolphtalein 571

Seite

Imbert, H., u. G. Belugou, Neutralisationswärme der Glycerinphosphorsäure 571
Lespieau, R., Siedepunktserhöhung einiger Salze in ätherischer Lösung 573
Lussana, S., Beitrag zum Studium des elektrischen Widerstandes der Lösungen als Funktion des Druckes und der Temperatur. I. Abhandlung 575
Matignon, C., Eigenschaften des Natriumcarbids 570
Méker, G., Neues Verfahren, Platin anzugreifen. Darstellung von Ammonium- und Kaliumbromoplatinat 570
Namias, R., Photochemische und thermophotochemische Betrachtungen 569
Paternò, E., *p*-Bromtoluol und Veratrol als Lösungsmittel in kryoskopischen Untersuchungen. 575
Salvadori, R., Elektrolytische Dissociation in Beziehung zu Temperaturänderungen. I. Kryoskopische und ebullioskopische Studien über wässrige und methylalkoholische Lösungen einiger Chloride 572
Zoppellari, J., Über das kryoskopische Verhalten und die Zusammensetzung einiger Acetate von schwachen Basen 573

Heft 4.

Ausgegeben am 16. August 1898.

G. W. A. Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftmessungen. II. (Mit 3 Figuren im Text.) 577
M. H. Pélabon, Über die Dissociation des Selenwasserstoffs (Mit 7 Figuren im Text.) 659
Th. W. Richards, Die Übergangstemperatur des Natriumsulfats: ein neuer Festpunkt in der Thermometrie 690
A. A. Noyes, Über die Zuverlässigkeit der mittels der elektrischen Leitfähigkeit bestimmten Dissociationswerte 699
H. Goldschmidt u. *H. C. Cooper*, Versuche über die Löslichkeit der Carvoxime. (Mit 2 Figuren im Text.) 711
H. Kauffmann, Studien über elektrische Schwingungen. Erste (vorläufige) Mitteilung. (Mit 3 Figuren im Text.) 719
A. v. Hemptinne, Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. (Mit 4 Figuren im Text.) 728

Referate:

Abegg, R., Über die an verdünnten Lösungen ausgeführten Gefrierpunktsbestimmungen und ihre Beziehungen zu den Theorien der Lösungen 740
Ampola, G., u. E. Carlinfanti, Untersuchungen über das Verhalten des Nitrobenzols als kryoskopisches Lösungsmittel 739
Aubel, E. van, Über den Schmelzpunkt der Legierung von Aluminium und Antimon, die der Formel $AlSb$ entspricht 743
Auerbach, F., Bemerkungen über die absolute Temperatur 751
Bakker, G., Beziehung zwischen den charakteristischen Gesetzen der vollkommenen Gase . . 751
Brush, Ch. F., Der Durchgang strahlender Wärme durch Gase bei verschiedenen Drucken . 742
Bucherer, A. H., Über osmotischen Druck 742
Charpy, G., Über die Konstitution der eutektischen Legierungen 751
Coehn, A., Über ein Gesetz der Elektrizitätserregung 744
Dahms, A., Trennungswärmen in Lösungen, Gefrierpunktserniedrigung, Löslichkeit 741
Dieterici, C., Zu Herrn Abeggs Kritik der Gefrierpunktsbestimmungen 740
Drude, P., Die optischen Konstanten des Natriums 745
Groshans, J. A., Über die latente Verdampfungswärme (L oder) ldw. Über die Expansion, auch mit Bezug auf die latente Dampfwärme 749
Gumlich, E., Rotationsdispersion und Temperaturkoëffizient des Quarzes 745
Heydweiller, A., Über Schmelzpunkterhöhung durch Druck und den kontinuierlichen Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand 750

Seite

Kohlrausch, F., L. Holborn u. H. Diesselhorst, Neue Grundlagen für die Werte der Leitvermögen von Elektrolyten 746
Kümmell, G., Die Überführungszahlen von *Zn*- und *Cd*-Salzen in sehr verdünnten Lösungen. 752
Lummer, O., u. E. Pringsheim, Bestimmung des Verhältnisses $\varkappa$ der spezifischen Wärmen einiger Gase 741
Lussana, S., u. M. Cinelli, Innere Reibung und elektrolytische Reibung in Lösungen . . 739
Meyer, G., Bemerkung zu der Abhandlung: „Die Diffusionskonstanten einiger Metalle in Quecksilber“ 745
Moro, N. V., Über die Bildungsgeschwindigkeit der Alkalixanthogenate 739
Paternò, E., Neue Untersuchungen über das Verhalten des Phenols als kryoskopisches Lösungsmittel 739
Prüfungsbestimmungen für Thermometer, erlassen von der physik.-techn. Reichsanstalt . 753
Pulfrich, C., Hilfseinrichtung für die Erzeugung eines konstant temperierten Warmwasserstromes. — Über einen Natriumbrenner für Laboratoriumszwecke 745
Röntgen, W. C., Über eine neue Art von Strahlen; 1. und 2. Mitteilung. Weitere Beobachtungen über die Eigenschaften der *X*-Strahlen 743
Rubens, H., Über eine neue Thermosäule 753
Rubens, H., u. E. Aschkinass, Über die Durchlässigkeit einiger Flüssigkeiten für Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge 749
Schmidt, G. C., Über die Beziehung zwischen Fluorescenz und Aktinoelektrizität 750
Schreber, K., Die absolute Temperatur 751
Seitz, W., Über die Bestimmung des Diffusionskoëffizienten nach der elektrolytischen Methode von H. F. Weber 746
Smoluchowski, M., Ritter von Smolan, Über Wärmeleitung in verdünnten Gasen . . 743
Stschegleayew, J., Über das Brechungsvermögen des mit Flüssigkeiten getränkten Hydrophans 744
Wiedeburg, O., Über nicht-umkehrbare Vorgänge. III. Die Teilung der Wärme zu den anderen Energieformen, Gesetze der spezifischen Wärme 741
Wiedemann, E., u. G. C. Schmidt, Über die gefärbten Alkalihalogenide 743
Wind, C. H., Theorie der magneto-optischen Erscheinungen und des Hall-Effektes 753
Derselbe, Messungen über die magneto-optische Sissinghsche Phasendifferenz bei polarer Reflexion an Nickel 755
Zeeman, P., Messungen über den Einfluss einer Magnetisation senkrecht auf die Einfallsebene bei an einem eisernen Spiegel reflektiertem Licht 754

Bücherschau:

Carnot, Ad., Traité d'Analyse des Substances Minérales. T. I. 758
Eder, J. M., Die photographischen Kopierverfahren mit Silbersalzen. 2. Aufl. 756
Helmholtz, H. von, Vorlesungen über theoretische Physik. Bd. 2, Abt. 1: Vorlesungen über die Dynamik diskreter Massenpunkte. Bd. 3: Vorlesungen über die mathématischen Prinzipien der Akustik 755
Kaiserling, Carl, Praktikum der wissenschaftlichen Photographie 758
Liebenow, C., Der elektrische Widerstand der Metalle 757
Parnicke, A., Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik. 2. Aufl. 757
Pawlow, J. P., Die Arbeit der Verdauungsdrüsen. Deutsch von A. Walter. 757
Roscoe, H. E., u. A. Harden, Die Entstehung der Daltonschen Atomtheorie in neuer Beleuchtung .... Deutsch von G. W. A. Kahlbaum. (Monographien aus der Geschichte der Chemie zweites Heft) 759

Kahlbaum, G. W. A., Nachtrag zu Studien über Dampfspannkraftmessungen. II. (dieses Heft S. 577 ff.) 760

Ueber den katalytischen Einfluss verschiedener Gase und Dämpfe auf die Oxydation des Phosphors.

Von

M. Centnerszwer.

(Mit 13 Figuren im Text.)

Inhalt: I. Allgemeiner Teil: 1. Geschichtliches. 2. Experimentelles. — II. Spezieller Teil: 1. Verhalten im reinen Sauerstoff. 2. Tabellen für Gemische. 3. Diskussion der Resultate. 4. Ergebnisse. 5. Verhalten des Ozons.

I. Allgemeiner Teil.

1. Geschichtliches.

Vermöge seiner auffallenden Eigenschaften hat der Phosphor schon sehr früh die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. Schon sein Leuchten bei gewöhnlicher Temperatur — der erste bekannte Fall dieser Art, der der ganzen Gruppe derartiger Erscheinungen den Namen Phosphorescenz verliehen hatte — hat den Forschern nicht wenig Kopfzerbrechen verursacht.

Obwohl nun schon vor hundert Jahren Berthollet[1]) genau nachgewiesen hatte, dass das Leuchten des Phosphors von einer langsamen Verbrennung desselben begleitet wird, und diese Thatsache sogar zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs empfohlen hatte, so erübrigte noch der Beweis, dass in Abwesenheit von Sauerstoff kein Leuchten eintritt; ja man hatte beobachtet, dass der Phosphor die Fähigkeit hat, im Vakuum, auch in Stickstoff, Wasserstoff und anderen Gasen ebenfalls zu leuchten. Auf Grund dieser Beobachtungen schrieb Berzelius[2]) in seinem Lehrbuch die Ursache des Leuchtens des Phosphors der Verdampfung zu, welche Ansicht von Marchand[3]) bestätigt wurde. Es lag nun nahe, anzunehmen, dass im Toricellischen Vakuum, sowie in verschiedenen Gasen Spuren von Sauerstoff sich befanden, die das

[1]) Observations sur les propriétés eudiométriques du phosphore: Journal de l'école polyt. **3**, 274 (1797).

[2]) Lehrbuch der Chemie (5. Aufl.), **1**, 195.

[3]) Über das Leuchten des Phosphors: Journ. f. prakt. Chemie **50**, 1.

Leuchten verursachten, und so hat Fischer[1]) und einige Jahre später Schrötter[2]) durch sorgfältig angestellte Versuche nachgewiesen, dass in sauerstofffreien Gasen und auch im vollkommenen Vakuum der Phosphor keine Spur von Licht aussendet. Diese Thatsache ist später von Müller[3]) und Joubert[4]) kontrolliert worden, und heute haben wir vollen Grund zu behaupten, dass das Leuchten des Phosphors durch seine Oxydation verursacht wird: es giebt kein Phosphorleuchten ohne Oxydation. Wie ist es aber mit der umgekehrten Fragestellung? Giebt es Oxydation des Phosphors ohne Leuchten? Ehe wir zur Beantwortung dieser Frage schreiten, wollen wir erst die Bedingungen, unter welchen eine Oxydation des Phosphors stattfindet, einer Erörterung unterziehen.

Der Phosphor zeigt nämlich eine noch auffallendere Eigentümlichkeit: bringt man ihn in reinen Sauerstoff bei gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur, so leuchtet er nicht; er leuchtet aber bekanntlich in Luft und auch im reinen Sauerstoff, sowie wir dessen Druck um 100—200 mm erniedrigen. Diese Thatsache war schon den Chemikern des vorigen Jahrhunderts[5]) bekannt, und obwohl sie von irgend einem gesetzmässigen Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit eines Prozesses und der Konzentration der reagierenden Bestandteile noch keine Ahnung besassen, so schien sie doch dem chemischen Gefühle der damaligen Chemiker so befremdend, dass einige[6]) von ihnen sie als Beweis gegen die Verbrennungstheorie von Lavoisier benutzten, ja es wurde sogar von einigen[7]) behauptet, der Phosphor verbände sich mit dem Stickstoff, und der Sauerstoff bliebe dabei zurück.

Die Erklärung dieser allen anderen bekannten Thatsachen widersprechenden Erscheinung ist bis auf den heutigen Tag ein ungelöstes Rätsel geblieben. Sehen wir uns den Oxydationsvorgang des Phosphors

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **35**, 342 und **39**, 48.

[2]) Sitzungsbericht der Wiener Akad. d. Wissensch. Bd. IX, und Journal für prakt. Chemie **58**, 150.

[3]) Über das Leuchten des Phosphors: Berl. Ber. **3**, 84 und Pogg. Ann. **141**, 95.

[4]) Sur la phosphorescence du phosphore: Thèses présent. à la Faculté des Sciences, Paris 1874, und Compt. rend. **78**, 1853 (Auszug).

[5]) Fourcroy, Mém. de l'Acad. des Sciences pour 1788, beobachtete, dass Phosphor in reinem Sauerstoff unterhalb 27° nicht leuchtet. Bellani, Bull. de Pharm. pour 1813, Seite 489, war der erste, der beobachtet hat, dass Phosphor in reinem Sauerstoff bei Druckerniedrigung leuchtet.

[6]) Göttling, Beobachtungen zur Richtigstellung des neuen Systems. Weimar 1794.

[7]) Lempe und Lampadius, nach dem Citate von Fourcroy und Vauquelin, Ann. de Chim. **21**, 189.

an der Hand der Theorie an: so besagt das Guldberg-Waagesche Gesetz, dass die Reaktionsgeschwindigkeit eines chemischen Prozesses proportional sein muss dem Produkt der Konzentrationen der reagierenden Bestandteile, jede erhoben auf eine gewisse Potenz, die gewöhnlich die Anzahl der in Reaktion tretenden Molekeln darstellt. In unserem Falle müsste also die Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors (v) proportional sein dem Produkt aus der Konzentration des Phosphors (c_P), erhoben auf eine Potenz x, und der Konzentration des Sauerstoffs (c_o), erhoben auf die Potenz y,

$$v = k . c_P^x . c_o^y,$$

und da die Konzentration des Phosphordampfes bei Gegenwart von festem Phosphor bei konstanter Temperatur auch konstant bleibt, so müsste sein:

$$v = k_1 . c_o^y.$$

Die Erfahrung sagt uns aber: im konzentrierteren Sauerstoff (z. B. vom Druck einer Atmosphäre) ist bei Zimmertemperatur die Oxydationsgeschwindigkeit gleich 0. Die Oxydation beginnt erst, wenn wir den Sauerstoff verdünnen, sei es durch Vermischen mit einem anderen Gase, sei es durch Druckverminderung. Wenn wir von der oben genannten Anomalie absehen, so ist die zunächst liegende Frage die: ist das Resultat gleich, was für ein Gas wir auch anwenden mögen, oder ob wir den reinen Sauerstoff unter einen geringeren Druck setzen? mit anderen Worten: ist die Oxydation des Phosphors nur eine Funktion des Partialdruckes des Sauerstoffs, konstante Temperatur vorausgesetzt?

Schon durch die ersten qualitativen Versuche, welche von den Chemikern am Ende des vorigen und am Anfange des jetzigen Jahrhunderts angestellt waren, wurde diese Frage im verneinenden Sinne, wenigstens für eine Anzahl Substanzen, beantwortet. In erster Linie sind hier die bekannten Namen Berthollet[1]), Graham[2]) und Davy[3]) zu nennen, welche sich mit der Phosphorfrage lebhaft beschäftigten. Sie haben beobachtet, dass gewisse Gase und Dämpfe, wie Äthylen, Phosphorwasserstoff, Äther u. s. f., in geringer Menge der Luft zugesetzt, den darin leuchtenden Phosphor zum Erlöschen bringen. Seine Leuchtfähigkeit wird durch die Gegenwart derselben so weit beeinträch-

[1]) Observations sur les propriétés eudiométriques du phosphore: Journal de l'école polytechn. **3**, 274 (1797).

[2]) New quarterly Journal of the Science **6**, 83. — Schweiggers Journal der Chem. u. Physik **57**, 230 (Übersetzung). — Pogg. Ann. der Physik **17**, 375 (Auszug).

[3]) New Edinbourgh philos. Journ. **15**, 48. — Schweiggers Journal der Chemie und Physik **68**, 384 (Übersetzung). — Ann. der Pharm. **9**, 158.

tigt, dass man den Phosphor über seinen Schmelzpunkt erhitzen kann, ohne dass er leuchtet, geschweige denn sich entzündet.

Graham unterscheidet also solche Gase, die das Leuchten des Phosphors begünstigen (indem sie den Sauerstoff verdünnen) von denjenigen, die es hemmen. Zur ersten Klasse gehören Wasserstoff, Stickstoff, Stickstoffsuperoxyd, Kohlensäure, Kohlenoxyd. Zur zweiten Klasse gehören Äthylen, Äthyläther, Naphta, Terpentinöl, Chlorgas, Schwefelwasserstoff, Alkohol, Kampfer, Schwefel, Jod, Benzoësäure, Ammoniumkarbonat und Jodkohlenstoff.

Wie ersichtlich, gehören hierher Körper aus den verschiedensten Klassen, sowohl organische wie auch anorganische; an die Ermittelung des Zusammenhanges zwischen ihnen konnte man beim damaligen Stande der chemischen Systematik nicht denken. Dagegen versuchte schon Graham die quantitative Seite der Frage zu erleuchten; er fragte nach dem Grad der Wirkung einzelner Substanzen; und so fand er, dass von verschiedenen Stoffen verschiedene Mengen dazu gehören, den Phosphor in Luft zum Auslöschen zu bringen. Bei 66° (Fahrenheit) bewirkt dies

1	Volum	Äthylen	auf	450	Volume	Luft
1	„	Äther	„	150	„	„
1	„	Naphta	„	1820	„	„
1	„	Terpentinöl	„	4440	„	„

Fügt man mehr von diesen Substanzen hinzu, so muss man, um das Leuchten wieder hervorzurufen, entweder das Gemisch auf eine höhere Temperatur erwärmen oder den Druck erniedrigen, und zwar um so mehr, je grösser die Konzentration des zugemischten Gases ist. Weiter unten bringe ich die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit einem Gemisch von Luft und Äthylen. x bezeichnet den Prozentgehalt des Gemisches an Äthylen (Volumprozente), P den Druck, bei dem das Leuchten eintrat, auf Millimeter umgerechnet, p_x den berechneten Partialdruck des Sauerstoffs. Temperatur: 70° Fahrenheit = 21·1° Celsius.

x	P	p_x
0·22	736	154
0·50	670	140
1·00	647	135
2·00	419	86·3
2·50	308	63·2
3·33	262	53·1
5·00	127	25·4
10·00	81·3	15·4
20·00	58·4	8·97
33·33	35·5	4·98
50·00	12·7	1·33

Trägt man in ein Koordinatensystem den Prozentgehalt (x) als Abscisse und die Partialdrucke (p_x) als Ordinaten ein, so bekommt man die beistehende Kurve.

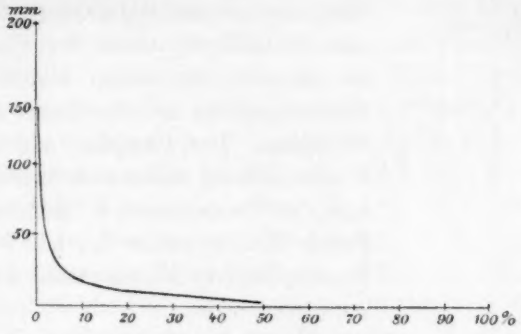


Fig. 1.

Andere Forscher[1]) haben die Frage nicht viel weiter vorwärts gerückt; sie untersuchten qualitativ die Wirkung verschiedener Dämpfe auf das Leuchten des Phosphors und haben die Anzahl der wirksamen Substanzen nicht wesentlich vermehrt. Zu erwähnen ist noch die Arbeit von W. Müller[2]), der einen Versuch angestellt hatte, um sich zu überzeugen, dass Phosphor in reinem Sauerstoff sich bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck überhaupt nicht oxydiert: er füllte einen Kolben mit Sauerstoff, fügte ein Stück Phosphor hinzu und schmolz die Öffnung ab; nach $2^1/_2$ Monaten öffnete er den Ballon unter Wasser und konnte keine Volumabnahme konstatieren.

In systematischer Weise wurde die Frage nach der Wirkung verschiedener Gase auf das Leuchten des Phosphors erst von J. Joubert[3]) angegriffen. Joubert wiederholte die Versuche von Fischer und Schrötter, um sich zu überzeugen, dass das Leuchten des Phosphors nur eine Folge der Oxydation ist, und kam zu dem damit übereinstimmenden Ergebnis, dass im Vakuum und in sauerstofffreien Gasen kein Leuchten stattfindet. Dann untersuchte er den Zusammenhang zwischen Temperatur und Leuchtdruck für reinen Sauerstoff und zwischen der Konzentration eines fremden Gases und dem Leuchtdruck für Wasserstoff, Stickstoff, Stickoxyd, Stickoxydul, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Er beschickte ein Rohr (B) mit einem Stäbchen Phos-

[1]) Deschamps, Compt. rend. **52**, 355. — Journal de pharm. **39**, 412. — Vogel, Journal f. prakt. Chemie **19**, 394.

[2]) Berl. Ber. **3**, 84.

[3]) Thèses sur la phosphorescence du phosphore, Paris 1874.

phor und füllte es nachher mit Sauerstoff (oder mit dem zu untersuchenden Gasgemisch); dann setzte er dasselbe mit einem Gay-Lussacschen Manometer (C) in Verbindung, liess durch den unteren Hahn Quecksilber ausfliessen und beobachtete, wann der Phosphor anfing zu leuchten, im selben Moment wurde der Hahn abgedreht und der Druck am Manometer abgelesen. Der Phosphor wurde dann durch Druckerhöhung wieder zum Auslöschen gebracht und der Versuch nach einiger Zeit wiederholt. Durch Eintauchen in das mit Wasser gefüllte Becherglas (A) konnte man die Temperatur regulieren.

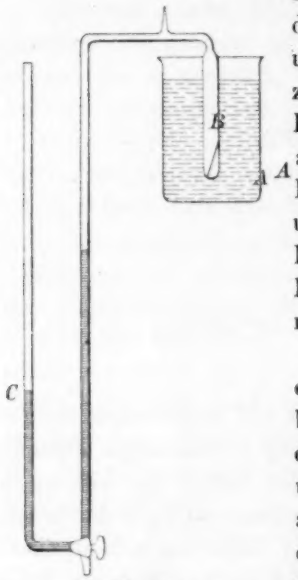


Fig. 2.

Es zeigte sich nun, dass der Leuchtdruck ein ganz scharfer Punkt ist, indem bei einem bestimmten Druck plötzlich ein leuchtender Nebel das Innere der Röhre durchzieht, und der Phosphor gleichzeitig hell zu leuchten anfängt. Die Druckschwankungen bei aufeinander folgenden Versuchen mit demselben Phosphor und Sauerstoff betrugen weniger als 2%, also höchstens 15 mm; dagegen wichen die Resultate verschiedener Versuchsreihen nicht unbeträchtlich voneinander ab; so betrug der Unterschied der Resultate in den beiden mitgeteilten Serien bis 100 mm. Ob dieser Unterschied durch die Beschaffenheit des Phosphors oder durch die des Sauerstoffs bedingt ist, lässt der Verfasser unentschieden. Die Untersuchungen ergaben überraschend einfache Resultate:

1. Der Leuchtdruck des Sauerstoffs ist eine lineare Funktion der Temperatur und lässt sich ausdrücken durch eine Gleichung $P = P_0 + qt$. P ist der Leuchtdruck des Sauerstoffs bei jeweiliger Temperatur t; P_0 und q sind Konstanten, von denen die eine P_0 den Druck bezeichnet, bei welchem der Phosphor bei 0° zu leuchten anfängt, q die Druckerhöhung pro Grad Temperaturerhöhung. Sie haben in den beiden Versuchsreihen folgende Werte:

	P_0	q
I.	320	23·19
II.	270	19·57

Man sieht: P wird gleich 0, wenn $P_0 = -q.t_0$, oder $t_0 = -\frac{P_0}{q}$; bei der Temperatur t_0 leuchtet der Phosphor bei keinem Druck mehr.

Auffallenderweise hat t_0 in den beiden voneinander ziemlich abweichenden Versuchsreihen den vollkommen übereinstimmenden Wert $-13{\cdot}8^0$.

2. Der Leuchtdruck des Sauerstoffs ist eine lineare Funktion der volumprozentischen Konzentration des zugemischten Gases und lässt sich darstellen durch die Gleichung: $p_x = p_0 - Ax$. p_x ist der Leuchtdruck des Sauerstoffs, d. h. sein aus dem Gesamtdruck zu berechnender Partialdruck, bei welchem das Leuchten eintritt; x ist der Prozentgehalt des zugemischten Gases; p_0 und A sind Konstanten, von denen p_0 den Leuchtdruck des reinen Sauerstoffs bezeichnet, A die Leuchtdruckerniedrigung für 1 % eines fremden Gases. p_0 ist also nur eine Funktion der Temperatur, A dagegen kann mit der Natur des zugesetzten Gases wechseln. Wäre $A = 0$, so wäre der Leuchtdruck unabhängig vom zugemischten Gase, letzteres verhielte sich also vollkommen indifferent gegen den Phosphor. Es zeigte sich nun, dass die als indifferent angesehenen Gase keineswegs diese Eigenschaft besassen; sie wirkten nicht nur als Verdünnungsmittel, also das Leuchten begünstigend, sondern auch hemmend, indem sie den Partialdruck des Sauerstoffs mehr oder weniger stark erniedrigten, und zwar proportional ihrer Konzentration. Die Wirkung verschiedener Gase stellt Joubert durch folgende Gleichungen dar:

Stickstoff:	$t = 15$—16^0	$p_x = 670 - 3{\cdot}60.x$
Kohlenoxyd:	$t = 6{\cdot}5^0$	$p_x = 400 - 3{\cdot}50.x$
Wasserstoff:	$t = 17{\cdot}5^0$	$p_x = 732 - 6{\cdot}20.x$
Kohlensäure:	$t = 12^0$	$p_x = 510 - 4{\cdot}60.x$
Stickoxydul:	$t = 14^0$	$p_x = 480 - 4{\cdot}25.x$

Die mit einem grossen Aufwand von Mühe und experimentellem Geschick ausgeführten Versuche leiden aber an prinzipiellen Fehlern, die die mitgeteilten Zahlen als zufällig erscheinen lassen; 1. weichen die Zahlen verschiedener Versuchsreihen mit reinem Sauerstoff bedeutend voneinander ab; 2. wurden die Versuche mit verschiedenen Gasen bei ganz verschiedener Temperatur ausgeführt, so dass man die Konstanten nicht unmittelbar miteinander vergleichen kann.

Immerhin ist es auffallend, dass die Konstanten B für alle Gase, ausser Wasserstoff, welcher vielleicht Spuren von Verunreinigungen enthielt, nicht wesentlich verschieden sind.

In neuerer Zeit haben Ikeda[1]) und Evan[2]) die Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors studiert. Ikeda hat die Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors in feuchter Luft gemessen und fand sie

[1]) Journ. Coll. Science. Imp. Univ. Japon **6**, 43 (1893).
[2]) Diese Zeitschr. **16**, 315.

proportional dem Partialdruck des Sauerstoffs, — bis zu einem bestimmten Druck, wo sie mit der Druckerhöhung dann abnimmt. Evan wiederholte die Versuche von Ikeda und studierte die Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors im feuchten und trockenen Sauerstoff. Indem er die Verdampfungsgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit vom Druck in Rechnung zog, bekam er für feuchten Sauerstoff folgende Kurve: Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt proportional mit dem Druck

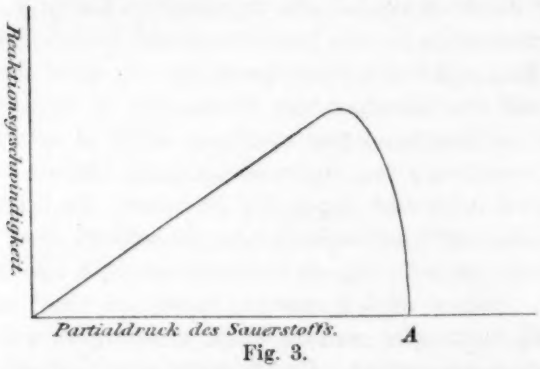


Fig. 3.

bis zu einem Wert von 600 mm, um dann rasch abzunehmen. Der Punkt *A* der Kurve entspricht also dem Druck, bei dem die Oxydation anfängt; einer geringen Druckerniedrigung entspricht an dieser Stelle ein bedeutendes Anwachsen der Oxydationsgeschwindigkeit, und daher rührt das plötzliche helle Aufleuchten des Phosphors, welches Joubert beobachtet hatte. Ob der Anfangsdruck der Oxydation mit dem Anfangsdruck des Leuchtens zusammenfällt, kann in Anbetracht der grossen Differenzen der Joubertschen Zahlen nicht entschieden werden; jedenfalls fällt der von Evan konstatierte Wert in die Grenzen der für den Leuchtdruck gefundenen Zahlen. Für die Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors im trockenen Sauerstoff bekam Evan keine regelmässige Kurve, wahrscheinlich infolge eines komplizierteren Reaktionsverlaufs, wie es in analogen Fällen von PH_3 und $P(C_2H_5)_3$ von van der Staadt[1]) und Jorissen[2]) konstatiert worden ist.

2. Experimentelles.

Die Aufgabe, welche mir von Professor Ostwald gestellt wurde, bestand darin, den katalytischen Einfluss verschiedener Gase auf den Leuchtpunkt des Phosphors zu untersuchen.

[1]) Van't Hoff-Cohen, Studien zur chem. Dynamik. S. 59. Leipzig 1896. Siehe auch: Diese Zeitschr. **12**, 322. [2]) Diese Zeitschr. **21**, 304.

Wir verstehen bekanntlich[1]) unter Katalyse eine Beschleunigung oder Verlangsamung der Reaktion durch einen Stoff, der meistens nur in geringerer Menge anwesend zu sein braucht und selbst an der Reaktion nicht teilnimmt (letzteres ist aber nicht notwendig; wesentlich erscheint nur, dass die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht nach dem Massenwirkungsgesetz erfolgt). Dementsprechend misst man die katalytische Wirkung durch die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Änderung der Menge des zugesetzten Katalysators.

Handelt es sich um die Oxydation des Phosphors, so kann uns sein Leuchten als ein vorzüglicher Indikator der Oxydation dienen[2]): der Leuchtdruck entspricht dem Druck, bei dem die Oxydation anfängt, und erübrigt damit noch, nachzusehen, wie sich dieser mit der Konzentration des Katalysators ändert, um Schlüsse auf die katalytische Wirksamkeit des letzteren zu ziehen.

Methode. Ich bediente mich folgender einfachen Anordnung. Der Phosphor und das zu untersuchende Gas befanden sich in einer etwas modifizierten Drechselschen Waschflasche; das Gaseinleitungs-

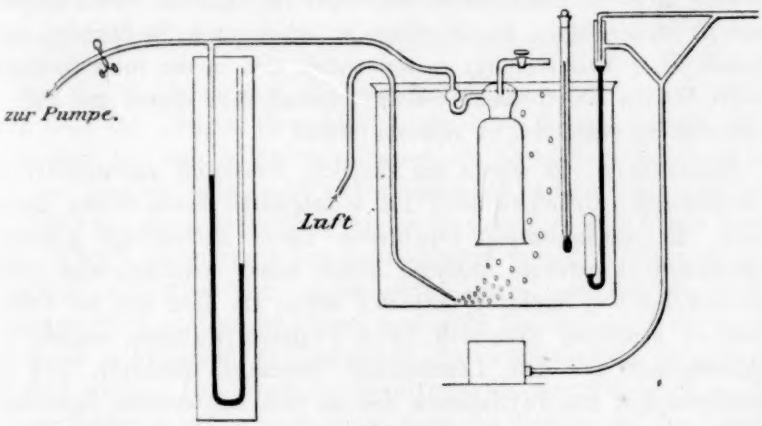


Fig. 4.

rohr war mit einem Glashahn versehen, das Ableitungsrohr in Gestalt eines Kontrollröhrchens umgebogen und mit Flüssigkeit gefüllt, um das Gas gegen die äussere Luft abzusperren. Die Flasche war in einem

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II², 248 u. 261.

[2]) Bekanntlich bedient man sich seiner in der Toxikologie zum Nachweis der Spuren von Phosphor (Mitscherlichsche Probe); man könnte ebenfalls mit seiner Hilfe die geringsten Spuren von Sauerstoff nachweisen, wie die Versuche von Schrötter (l. c.) zeigten.

Thermostaten befindlich. Dann wurde das Ableitungsrohr mit der Wasserstrahlluftpumpe und einem Manometer verbunden. Nun wurde evakuiert; im Moment des Aufleuchtens wurde die Kommunikation mit der Pumpe abgestellt und der Druck abgelesen.

Die einzelnen Manipulationen gestalteten sich folgendermassen.

Reinigung des Phosphors. Der käufliche Phosphor wurde unter einer konzentrierten Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure geschmolzen und in einer verschlossenen Flasche längere Zeit damit geschüttelt. Nachdem diese Operation mit erneuter Lösung mehrere Male wiederholt war, wurde mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Wasser sorgfältig ausgewaschen. Dann wurde der auf diese Weise vollkommen klar und farblos erhaltene Phosphor unter Wasser geschmolzen, mit Hilfe der Saugpumpe in lange Glasröhren von 2—3 mm innerem Durchmesser aufgesogen, rasch abgekühlt, dann in Stücke zerschnitten und unter luftfreiem Wasser im Dunkeln aufbewahrt. Er liess sich auf diese Weise monatelang unverändert erhalten.

Will man den Phosphor trocknen, indem man ihn im Exsikkator, entweder in einem indifferenten Gase oder im Vakuum, über Phosphorpentoxyd stehen lässt, so unterliegt er schon nach 24 Stunden einer eigentümlichen Veränderung: er verwandelt sich in ein rotes Sublimat, das die Wände des Gefässes bedeckt; bringt man dieses mit Luft in Berührung, so entzündet es sich von selbst.

Sauerstoff. Es wurde der käufliche Sauerstoff angewendet, wie er in stählernen Cylindern unter 100 Atmosphären Druck in den Handel kommt. Er wurde mittels Durchleiten durch Natronlauge gereinigt. Nachträglich ausgeführte Analysen haben leider erwiesen, dass dieser Sauerstoff bis 8 % Stickstoff enthalten kann. Da über den bei meinen Versuchen benutzten Sauerstoff keine Analysen vorlagen, musste der Stickstoffgehalt aus dem Leuchtdruck berechnet werden[1]), und als Korrektionsglied vom Partialdruck des als rein angesehenen Sauerstoffs abgezogen werden. Um die Berechtigung derartiger Korrektionen zu beweisen, habe ich die Versuche in einigen Fällen mit reinem Sauerstoff wiederholt und die unmittelbar erhaltenen Daten mit den korrigierten verglichen. Die Ergebnisse dieses Vergleiches siehe S. 38.

Bereitung der Gemische von Sauerstoff mit Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten. Um ein Gemisch von Sauerstoff mit dem Dampfe einer Substanz von bestimmter Zusammensetzung zu haben, bediente ich mich nach dem Vorschlage von Professor Ostwald einer

[1]) Die Art der Berechnung siehe bei Stickstoff, Seite 37.

Anordnung, welche auf der Anwendung des Daltonschen Gesetzes für Partialdrucke beruht. „Steht ein Gas in Berührung mit einer Flüssigkeit, in der es nicht oder wenig löslich ist, so ist der Partialdruck des Dampfes der letzteren in dem Gasgemisch gleich dem Dampfdruck der Flüssigkeit." Leitet man also z. B. Sauerstoff durch Benzol und lässt das Gasgemisch bei Atmosphärendruck austreten, so ist dessen Partialdruck an Benzol gleich dem Dampfdruck des Benzols bei der betreffenden Temperatur ($= P_B$), der Gesamtdruck gleich dem Barometerstand (b); die Konzentration des Benzols in dem Gasgemisch ist also gleich $\frac{P_B}{b}$.

Man kann die Konzentration variieren, indem man entweder die Temperatur der verdampfenden Flüssigkeit ändert, oder indem man dem gesättigten Gas reinen Sauerstoff zumischt. Letztere Art hat sich als bequemer und genauer herausgestellt. War die Konzentration des Dampfes im gesättigten Sauerstoff gleich $\frac{P_B}{P}$, und verdünnt man v ccm des letzteren mit reinem Sauerstoff auf V ccm, so wird die Konzentration des Benzols in der entstandenen Mischung sein: $\frac{P_B . v}{b . V}$.

Das Gas wurde anfangs über Quecksilber gesammelt; dieses wurde jedoch bald des lästigen Gewichtes wegen durch Wasser ersetzt. Man durfte aber bei Anwendung von Wasser die Löslichkeit verschiedener Gase und Dämpfe darin nicht unberücksichtigt lassen; zwar nicht die Löslichkeit des Sauerstoffs, denn erstens ist dieser im Wasser nur wenig löslich (2·8 %), andererseits war der Sauerstoff immer in einem grossen Überschuss gegenüber dem zugemischten Dampf angewendet worden (wenigstens 90 %); dagegen musste man wohl die meistens unbekannte, aber nicht unbeträchtliche Löslichkeit der zugemischten Dämpfe in Rücksicht ziehen. Dies geschah, indem man die Sperrflüssigkeit so mit der betreffenden Substanz anreicherte, dass der Partialdruck des Wassers an der gelösten Substanz dem Partialdruck des Dampfes im Gasgemisch gleich war oder ihm wenigstens nahe kam. Dabei wurde von folgender Überlegung Gebrauch gemacht:

In Bezug auf Lösungen der Gase in Flüssigkeiten besagt das Henrysche Gesetz: „Die Konzentration des Gases in der Lösung ist proportional dem Druck des mit der Lösung in Berührung befindlichen Gases." Dabei kommt es selbstverständlich nur auf den Partialdruck des gelösten Gases an. In der Anwendung auf Lösungen von Flüssigkeiten (oder ihren Dämpfen) in Flüssigkeiten kann man dem Satz die folgende

umgekehrte Fassung geben: „Der Partialdruck des gelösten Stoffes in dem von der Lösung ausgesandten Dampfe ist proportional der Konzentration des gelösten Stoffes in der Lösung.“ Es wird dieses Gesetz um so genauer gelten, je verdünnter die Lösung ist; eine Voraussetzung muss dabei allerdings erfüllt sein: dass die Substanz in Lösung wie in Dampfform dieselbe Molekulargrösse besitzt[1]), d. h. dass beim Lösen weder Dissociation noch Association stattfindet.

Nun ist es eine experimentell wie theoretisch wohlbegründete Thatsache, dass zwei gegenseitig gesättigte Lösungen von zwei teilweise mischbaren Flüssigkeiten (z. B. Äther in Wasser und Wasser in Äther) denselben Dampfdruck haben müssen; aber auch die Partialdrucke der beiden Bestandteile müssen in beiden Lösungen dieselben sein. Sind die beiden Flüssigkeiten ineinander nur wenig löslich (wie Benzol und Wasser), so ist der Dampfdruck der gesättigten Lösung gleich der Summe der Dampfdrucke der beiden Stoffe, und der Partialdruck jedes einzelnen Stoffes in Lösung mit grosser Annäherung gleich dem Dampfdruck des reinen Stoffes. Sind sie dagegen ineinander beträchtlich löslich, so erfährt jede Flüssigkeit durch Auflösung einer anderen darin eine Dampfdruckverminderung, welche nach dem Raoultschen Gesetz gleich $\frac{n}{N}$ ist, wenn n und N die Anzahl Mole des gelösten Stoffes, bez. des Lösungsmittels bezeichnen. Dieser Bruch ist dann also an dem Dampfdruck der einzelnen Bestandteile als Korrektion anzubringen.

Nehmen wir also eine bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Lösung von Benzol in Wasser, und bezeichnen wir die Konzentration des Benzols darin, welche wir übrigens nicht zu kennen brauchen, mit c; der Partialdruck der Lösung in Bezug auf Benzol wird nach dem obigen gleich sein dem Dampfdruck des reinen Benzols bei derselben Temperatur (P_B); und es ist klar, dass diese Lösung im Gleichgewicht sein muss mit einem Gas, welches bei dieser Temperatur mit Benzol gesättigt worden ist.

Verdünnen wir jetzt v ccm dieser gesättigten Benzollösung mit reinem Wasser auf V ccm, so wird der Partialdruck der nunmehr erhaltenen Lösung an Benzol (p_B) nach dem Henryschen Gesetz sein:

$$\frac{p_B}{P_B} = \frac{c \cdot \frac{v}{V}}{c}; \quad p_B = P_B \frac{v}{V},$$

[1]) Vergl. van't Hoff, Lois de l'équilibre chimique. — Nernst, Diese Zeitschrift 8, 110. — Roloff, Diese Zeitschr. 11, 7.

und es ist klar, dass diese Lösung mit einem Gase im Gleichgewicht sein wird, dessen v ccm mit Benzol gesättigt und dann mit reinem Gas auf V ccm verdünnt worden sind.

Daraus ergiebt sich folgende einfache Regel: Will man eine Lösung haben, welche mit einem Gase im Gleichgewicht ist, von dem v ccm mit dem Dampf einer Flüssigkeit gesättigt und dann mit reinem Gas auf V ccm verdünnt worden sind, so ist es dazu notwendig, v ccm der mit derselben Flüssigkeit gesättigten wässerigen Lösung auf V ccm mit reinem Wasser zu verdünnen. Der Fehler wird um so geringer sein, je weniger die beiden Flüssigkeiten ineinander löslich sind. Für Flüssigkeiten, die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar sind, erscheint obige Regel nicht anwendbar, wie ja überhaupt die Frage nach den Partialdrucken solcher Lösungen bis jetzt eine offene ist.

Es ist ohne weiteres klar, dass dasselbe auch in Bezug auf flüchtige feste Körper Geltung hat; für Gase ergiebt sich dieselbe Regel durch blosse Anwendung des Henryschen Absorptionsgesetzes.

Die experimentelle Ausführung nahm nun folgende Gestalt an: Der Sauerstoff kam aus dem Gasometer in die Waschflasche *W*, strich hier durch verdünnte Natronlauge, kam dann durch den Zweig *a* in den Geisslerschen Kaliapparat *A*, der mit der zu untersuchenden

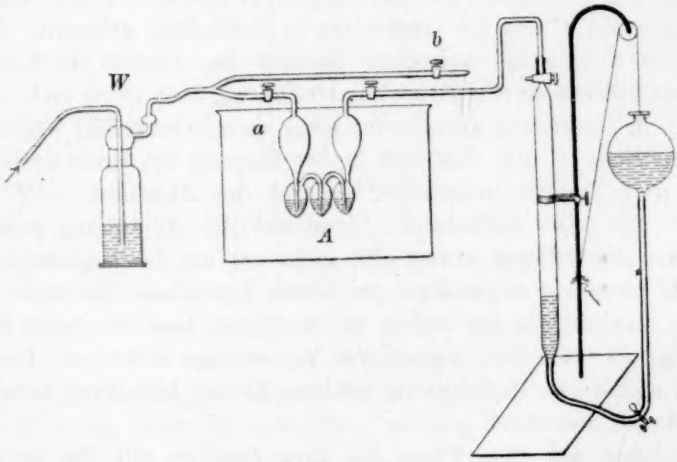


Fig. 5.

Flüssigkeit gefüllt war, sättigte sich hier mit ihren Dämpfen und wurde dann in der Winklerschen Gasbürette gesammelt. Diese besitzt oben einen Dreiweghahn, welcher erlaubt, das Gas entweder nach aussen zu leiten oder in die Bürette zu füllen.

Sie fasste 320 ccm und war samt der mit ihr verbundenen Niveaukugel mit einer wässrigen Lösung der zu untersuchenden Substanz gefüllt, deren Zusammensetzung der Zusammensetzung der herzustellenden Gasmischung entsprach. Nachdem man nun eine bestimmte Anzahl Kubikcentimeter des gesättigten Gases in die Bürette hineingelassen hatte, wurden die Hähne des Geisslerschen Apparates und der Bürette abgeschlossen, letztere mit dem parallelen Zweig *b* in Verbindung gebracht, der Hahn *b* geöffnet, die ersten Anteile in die Luft herausgelassen, dann reiner Sauerstoff bis zum Volum von 320 ccm in die Bürette hineingelassen. Dann schloss man den Bürettenhahn wieder ab, presste den die Kugel mit der Bürette verbindenden Schlauch mit einem Quetschhahn zusammen und schüttelte den Inhalt der Bürette gut durch.

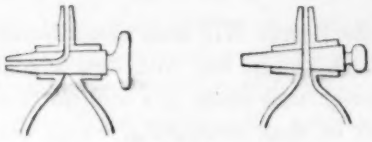


Fig. 6.

Die Füllung der Versuchsgefässe geschah durch Wasserverdrängung. Das Gefäss *A* von beigezeichneter Form (Fig. 7) (100 ccm Inhalt) wurde mit der Lösung der zu untersuchenden Substanz von bestimmter Konzentration bis an den Hals gefüllt, dann ein 2—3 cm langes Phosphorstäbchen hineingeworfen, der Stopfen *B* geschlossen und das Gaseinleitungsrohr *C* mit der Gasbürette in Verbindung gebracht. 30 ccm des Gases wurden bei aufrechter Stellung der Flasche durchgeleitet; erst dann kehrte man (Fig. 8) sie mit der Öffnung nach unten und liess das Gas sich in der Flasche ansammeln; sowie sie mit Gas gefüllt war, schloss man den Hahn *C* und liess sich in der Biegung des Gasleitungsrohres *D* ein paar Tropfen ansammeln, wodurch der Abschluss nach aussen erreicht war. Die umstehende Figur soll die Anordnung erläutern. Diese Art der Füllung erwies sich nicht nur als die bequemste, sondern als die einzig anwendbare bei diesen Versuchen. Sie bietet nämlich die Möglichkeit, das Gefäss so zu füllen, dass der darin befindliche Phosphor vor dem eigentlichen Versuch gar nicht zum Leuchten kommt, und diese Bedingung erschien für die Erhaltung konstanter Resultate als wesentlich.

Nachdem auf diese Weise das Versuchsgefäss mit der zu untersuchenden Gasmischung gefüllt worden war, wurde es in einen Thermostaten gebracht (alle Versuche wurden bei 20° ausgeführt). Dieser bestand aus einem grossen, mit Wasser gefüllten Becherglas von $1^1/_2$ Liter Inhalt. Um konstante Temperatur zu erhalten, bediente ich mich eines Toluolthermoregulators (nach Professor Ostwald), der sich als äusserst

genau und handlich gezeigt hat. Das weite Rohr *A* ist zum grössten Teile mit Toluol gefüllt, dessen Volumänderungen die Regulierung der Flamme bewirken. Der untere Teil des Rohres *A*, die Kapillare *B* und ein Teil der erweiterten Röhre *C* sind mit Quecksilber gefüllt. Die Einstellung wird durch Heben und Senken des Gaszuflussröhrchens *d* bewirkt, welches in die obere Öffnung mittels eines Korkes eingesetzt ist. Entsprechend dem beträchtlichen Ausdehnungskoëffizienten des Toluols (0·001206) arbeitet der Toluolregulator sehr genau bei geringem Volum.

Gerührt wurde das Wasser im Thermostaten vermittels durchgeleiteter Luft, welche aus einem Aspirator getrieben wurde.

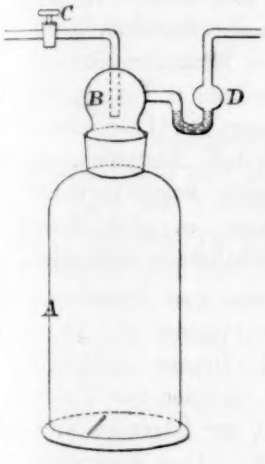


Fig. 7.

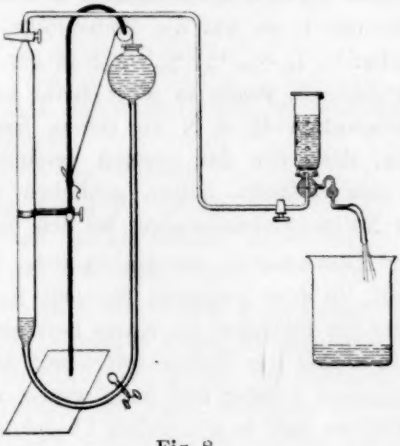


Fig. 8.

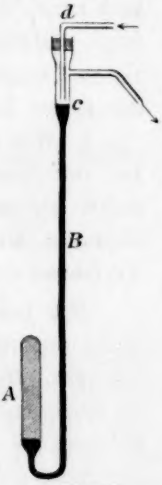


Fig. 9.

Zwischen den Apparat (siehe Figur auf S. 9) und die Wasserstrahlluftpumpe war eine geräumige Flasche eingeschaltet, die als Windkessel dienen sollte. Durch Einschalten verschieden grosser Flaschen konnte man die Geschwindigkeit der Druckverminderung im Apparat bei konstanter Wirksamkeit der Wasserstrahlluftpumpe in bequemer Weise regulieren. Die Verbindung des Apparates mit der Pumpe konnte durch Schliessen eines Quetschhahnes unterbrochen werden.

Allgemeiner Gang der Versuche. Zur Untersuchung wurden reine, von Kahlbaum bezogene Präparate benutzt, die vor dem Versuch meistens fraktioniert und auf ihren Siedepunkt geprüft wurden. Die Gase wurden aus reinen Präparaten nach speziell noch zu erwähnenden Methoden unmittelbar vor dem Versuch dargestellt und in entsprechender Weise gereinigt.

Mit jeder Substanz wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, und zwar nach folgendem Prinzip. Eine überschüssige Menge der Substanz wurde in einem Scheidetrichter oder in einer mit Glasstopfen versehenen Flasche mit 1—1½ Liter Wasser geschüttelt und dann 24 Stunden unter häufigem Umschütteln damit in Berührung stehen gelassen. Nur da, wo eine chemische Einwirkung des Wassers zu vermuten war, wurde die Lösung sofort nach gutem Umschütteln benutzt. Die Lösung wurde sorgfältig abgelassen, eventuell durch einen Heber abgehoben, und diente (eventuell nach vorhergehender Verdünnung im Messcylinder) zur Füllung der Gasbürette und der Versuchsapparate. In der Regel wurden die Konzentrationen in geometrischer Progression untersucht, und zwar in beiden parallelen Versuchsreihen in umgekehrter Reihenfolge. Bezeichnen wir die Konzentration des mit der Substanz gesättigten Dampfes mit 1, so war die Reihenfolge der Konzentrationen in der ersten Reihe: 0, 1, ½, ¼, ⅛, 1/16; in der zweiten 0, 1/16, ⅛, ¼, ½, 1. Wie ersichtlich, wurde in jeder Reihe anfangs der Leuchtdruck bei der Konzentration 0, d. h. im reinen Sauerstoff, bestimmt, um sicher zu sein, dass von der vorigen Versuchsreihe keine Verunreinigungen an den Gefässen haften geblieben waren; es glich dieses Verfahren der Nullpunktsbestimmung bei den physikalischen Apparaten.

Mit jeder Konzentration wurden in jeder Reihe zwei Parallelversuche angestellt, so dass insgesamt für jede Konzentration vier Daten vorlagen. Hatte der Phosphor bei einem bestimmten Drucke angefangen zu leuchten, so wurde das Gefäss sofort mit der nächsten zur Untersuchung gelangenden Lösung und dann wieder mit der folgenden Gasmischung gefüllt, so dass je ein Stück Phosphor bei allen Konzentrationen untersucht wurde. Wie erwähnt, erwiesen sich verschiedene Stücke Phosphor als durchaus gleichwertig.

In manchen Fällen, wo die Substanz im Wasser beträchtlich löslich war, oder besonders, wo es auf äusserst geringe Konzentrationen ankam, wurde auf die vorhergehende Bereitung des Gasgemisches in der Gasbürette verzichtet; es wurde vielmehr der reine Sauerstoff direkt in das mit entsprechender Lösung gefüllte Versuchsgefäss eingeleitet, und er sättigte sich beim Passieren der Lösung entsprechend dem Partialdruck derselben.

Berechnung der Resultate. Es galt, aus den gewonnenen Resultaten folgende Daten zu berechnen:

1. den Gehalt des Sauerstoffs an der zu untersuchenden Substanz (in Volumprozenten ausgedrückt);

2. den Partialdruck des Sauerstoffs aus dem beobachteten Leuchtdruck.

Es sei P_B der Dampfdruck der zu untersuchenden Substanz bei der Sättigungstemperatur t; dann drückt sich der Prozentgehalt des gesättigten Dampfes an dem fraglichen Stoff x durch das Verhältnis seines Dampfdruckes zum Gesamtdruck b aus, der von der Atmosphäre ausgeübt wird, multipliziert mit dem Faktor 100:

$$x = \frac{P_B}{b} 100. \tag{1}$$

Ist der gesättigte Dampf mit reinem Sauerstoff verdünnt worden, und zwar im Verhältnis $\frac{v}{V}$, so ist sein Partialdruck nach Seite 11: $P_B \cdot \frac{v}{V}$ und der Prozentgehalt an dem fraglichen Stoffe:

$$x = \frac{P_B}{b} \cdot \frac{v}{V} \cdot 100. \tag{2}$$

Der Leuchtdruck, d. i. derjenige Druck, bei welchem das Leuchten eintritt, setzt sich zusammen:

1. aus dem Partialdruck des Wassers,
2. aus dem Partialdruck des Phosphors,
3. aus dem Partialdruck des zugesetzten Stoffes,
4. aus dem Partialdruck des Sauerstoffes.

Die ersten beiden sind vom Gesamtdruck unabhängig, da Wasser und Phosphor im Überschuss vorhanden sind; der Dampfdruck des Wassers bei 20° beträgt nach Regnault 17·39 mm, der Dampfdruck des Phosphors bei derselben Temperatur nach Joubert 0·12 mm. Was die beiden letzten Partialdrucke anbetrifft, so ist ihr Verhältnis bekannt, nämlich gleich dem Verhältnis der Partialdrucke der beiden Gase im Gemisch; der Partialdruck des zugesetzten Stoffes ist nach Seite 11 gleich $P_B \cdot \frac{v}{V}$; der Partialdruck des Sauerstoffs im Gemisch ist offenbar gleich dem Atmosphärendruck (b) minus dem Partialdruck des zugesetzten Gases $\left(P_B \cdot \frac{v}{V}\right)$ minus dem Dampfdruck des Wassers bei Zimmertemperatur h; das Verhältnis ist also:

$$\frac{P_B \frac{v}{V}}{b - \left(P_B \frac{v}{V} + h\right)}. \tag{3}$$

Bezeichnet P den Leuchtdruck, so ist die Summe der Partialdrucke des Sauerstoffs und des zugesetzten Gases im Moment des Aufleuchtens:

$P-(17{\cdot}39+0{\cdot}12)=P-18$ mm. Diese Summe ist zu teilen im Verhältnis (3) $\left[P_B\frac{v}{V}\right]:\left[b-\left(P_B\frac{v}{V}+h\right)\right]$. Daraus berechnet sich der Partialdruck des zugesetzten Gases im Moment des Aufleuchtens zu:

$$(P-18)\frac{P_B\frac{v}{V}}{b-h}\text{ mm}, \tag{4}$$

und der Partialdruck des Sauerstoffs zu:

$$p_x=\frac{P-18}{b-h}\left[b-P_B\frac{v}{V}-h\right]. \tag{5}$$

Berechnung der Dampfdrucke. Die Einsetzung der Werte für den Dampfdruck der untersuchten Stoffe bot einige Schwierigkeiten. Denn, wenngleich die Litteratur über diesen Gegenstand sich in den letzten Jahrzehnten zu einer überaus reichhaltigen gestaltet hat, so beschränkt sie sich grösstenteils auf die Umrechnung der klassischen Resultate von Regnault nach den vorgeschlagenen Formeln. Dieser besitzen wir eine grosse Anzahl, und sie schliessen sich mehr oder weniger gut den experimentellen Daten des genannten Forschers an. Sie setzen fast alle die Kenntnis einer oder mehrerer Konstanten voraus; diese sind aber nur für eine nicht allzu grosse Anzahl Stoffe bekannt. Nur einige Forscher, in erster Linie Ramsay und Young und Kahlbaum, haben sich bemüht, das Zahlenmaterial von Regnault zu erweitern. Wo solche direkt beobachtete Zahlen vorlagen, wurden sie als die sichersten der Berechnung der Resultate zu Grunde gelegt. Wo das nicht der Fall war, musste der Dampfdruck berechnet werden, und es kamen hier ausschliesslich zwei Formeln in Betracht:

1. Die Formel von Bertrand[1]):

$$p=G.\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}.$$

Sie enthält, wie ersichtlich, drei Konstanten, deren Kenntnis genügt zur Berechnung des Dampfdruckes der gegebenen Substanz bei jeder Temperatur. Die Konstanten sind auf Grund Regnaultscher Zahlen für eine Anzahl Stoffe ausgerechnet worden[2]).

2. Es wurde benutzt eine Formel, welche im Jahre 1849 von Groshans[3]) aufgestellt und dann 1887 von Ramsay und Young[4]) thermo-

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem, Chemie (2. Aufl.) I, 314.

[2]) Vgl. Zusammenstellung in Ostwalds Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) I. 314.

[3]) Pogg. Ann. 78, 112. [4]) Diese Zeitschr. 1, 250.

dynamisch begründet worden ist. Sie besagt, dass das Verhältnis der absoluten Siedetemperaturen bei gleichen Drucken für alle Stoffe gleich ist:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_1'}{T_2'}.$$

Zur Bestimmung des Dampfdruckes lässt sich die Formel bequem anwenden, wenn man als einen Stoff Wasser wählt, dessen Siedekurve genau bekannt ist, und als zweiten den untersuchten Körper. Setzt man dann für T_1 und T_1' die Siedetemperaturen beider bei Atmosphärendruck, für T_2' die Sättigungstemperatur der untersuchten Substanz in absoluter Zählung, so bekommt man als Wert von T_2:

$$T_2 = \frac{T_1 T_2'}{T_1'},$$

d. i. diejenige Temperatur, bei welcher Wasser denselben Dampfdruck besitzt, wie der andere Stoff bei der Sättigungstemperatur T_2'; dieser Dampfdruck ist dann aus den Tabellen von Regnault[1]) zu entnehmen. Diese Formel verlangt also nur die Kenntnis des Siedepunktes der untersuchten Substanz. Leider giebt sie für chemisch unähnliche Körper und für weite Temperaturdifferenzen nur ungenaue Werte. Sie ist daher nur in den Fällen gebraucht worden, wo für die Berechnung des Dampfdruckes keine anderen Anhaltspunkte vorhanden waren, und es wurde als Vergleichssubstanz dort, wo es anging, statt Wasser eine dem untersuchten Stoffe nahe stehende Substanz genommen.

Ramsay und Young fügten zu der obigen Formel noch ein Korrektionsglied, wodurch sich diese viel besser der Erfahrung anschliesst; die Formel nimmt dann die folgende Gestalt an:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_1'}{T_2'} + c(T_1' - T_1).$$

Diese Formel enthält eine Konstante, welche für nahe verwandte Stoffe gleich ist. Auch sie ist in einigen Fällen der Dampfdruckberechnung zu Grunde gelegt worden.

In einigen Fällen habe ich den Dampfdruck direkt nach der von Tammann[2]) angegebenen, von Ostwald[3]) verbesserten Methode bestimmt: durch den Gewichtsverlust, den eine Flüssigkeit beim Durchleiten eines bestimmten Gasvolums erleidet. Ist das Gasvolum (auf 0°, 760 mm Druck und Trockenheit bezogen) gleich V, der Gewichtsverlust der Flüssigkeit mit dem Molekulargewicht M gleich m, so ist

[1]) Börnstein-Landolt, Tabellen. Seite 25.
[2]) Wied. Ann. **33**, 322.
[3]) Diese Zeitschr. **2**, 262.

das Volum des verschwundenen Dampfes nach dem Boyle-Avogadroschen Gesetz:

$$v = \frac{23380 \cdot m}{M} \text{ ccm.}$$

Und es muss nach dem Daltonschen Gesetz sein:

$$\frac{p}{P} = \frac{v}{V + v};$$

hierin ist P der Atmosphärendruck, p der Partialdruck des Dampfes oder der gesuchte Dampfdruck.

II. Spezieller Teil.

1. Verhalten des Phosphors in reinem Sauerstoff.

Was das Verhalten des Phosphors in reinem Sauerstoff anbetrifft, so muss zunächst betont werden, dass der Leuchtdruck des Phosphors im reinen Sauerstoff immer derselbe blieb, und zwar betrug er 585 mm, der Partialdruck des Sauerstoffs also 567 mm, (bei 20°). Es ist schon oben erwähnt worden, dass dieser Druck in jeder Versuchsreihe besonders bestimmt worden ist; solcher Versuchsreihen sind für jeden Stoff wenigstens zwei ausgeführt worden, und die einzelnen Resultate weichen nicht wesentlich voneinander ab; sie sind alle höher ausgefallen als 585 mm, infolge des Stickstoffgehaltes des benutzten Gases.

Um mich zu überzeugen, dass diese Übereinstimmung nicht eine Folge zufälliger Versuchsbedingungen ist, habe ich letztere variiert und bin zu folgenden Ergebnissen gekommen.

Es wurde Sauerstoff aus Kaliumchlorat und Braunstein dargestellt; 1000 ccm desselben wurden durch eine mit etwas Essigsäure angesäuerte Jodkaliumlösung durchgeleitet, ohne dass letztere mit Stärke die geringste Färbung zeigte. Dieses liess auf Abwesenheit von Chlor und Ozon schliessen.

Je 100 ccm desselben Sauerstoffs, in den Hempelschen Pipetten einmal mit Pyrogallol, das andere Mal nach vorheriger Verdünnung mit Kohlensäure mit Phosphor in Berührung gebracht, hinterliessen einen Rückstand von 0·5 — 0·6 ccm — wahrscheinlich Stickstoff (aus dem Wasser des Gasometers, welches mit Luft in Berührung stand). Mit diesem Sauerstoff wurden folgende Versuche ausgeführt: Einfluss der Grösse der Oberfläche des Phosphors. Dieser erwies sich als ganz unbedeutend. Stücke von verschiedener Länge (von 5 bis 100 mm)

und ganz verschiedenem Durchmesser zeigten genau denselben Leuchtdruck. Es musste nur bei ganz kleinen Stücken viel länger abgewartet werden, bis der Sauerstoff mit Phosphordampf gesättigt war; sonst erwies sich der Leuchtdruck niedriger.

Einfluss des Volumens des Sauerstoffs. Es sind Versuche in Kölbchen von 50—300 ccm Inhalt angestellt worden, ohne dass die Schwankungen irgend eine Richtung deutlich erkennen liessen.

Einfluss der Zeitdauer der Berührung. Diese Versuche wurden ausgeführt, um festzustellen, wie lange man das Versuchsgefäss vor dem Versuch im Thermostaten stehen lassen soll, um auf konstante Werte zu kommen. Es hat sich nun ergeben, dass die Werte schon nach 5 Minuten konstant wurden.

Einfluss der Geschwindigkeit der Druckverminderung. Ein solcher hat sich in zweiter Linie für den Leuchtdruck als massgebend erwiesen. Und zwar zeigte es sich, dass der Leuchtdruck um so höher liegt, je langsamer man evakuiert[1]). Die Unterschiede betrugen in extremen Fällen bis 50 mm. Die konstantesten Werte bekam man, wenn man die Druckänderungsgeschwindigkeit so gross machte, dass man den Leuchtdruck noch gerade auf 1 mm genau fassen konnte, Dies wurde dann erreicht, wenn die Evakuierung 45—60 Sekunden dauerte.

Intermittierendes Leuchten. Es hängt das offenbar mit folgender Erscheinung zusammen, die ich bei dieser Gelegenheit beobachtet habe. Erniedrigt man den Druck auf einen Druck, der um 50 mm oberhab des Leuchtdruckes liegt, und überlässt den Versuch sich selbst, so beobachtet man nach einiger Zeit ein intermittierendes Leuchten[2]). Das Aufleuchten wiederholt sich ganz regelmässig in Perioden von ungefähr 20 Sekunden. Erniedrigt man den Druck weiter, so werden die Perioden immer kürzer, bis schliesslich das Licht auf dem Phosphorstäbchen zu laufen beginnt: es wandert regelmässig von oben nach unten, gerade als wenn „eine Anzahl Ringe den Phosphorstab entlang gleiteten". Vermindert man den Druck noch weiter, so leuchtet der Phosphor kontinuierlich. Ich habe noch leider keine Zeit gehabt, diese interessante Erscheinung, sowie die näheren Umstände, welche für ihr Auftreten massgebend sind, weiter zu verfolgen.

---

[1]) Eine analoge Erscheinung bei der Explosionsgrenze des Phosphorwasserstoffs siehe van't Hoff, Études de dynam. chim. S. 63. Amsterdam 1884.

[2]) Vergl. Munck af Rosenschöld, Pogg. Ann. 32.

2. Tabellen.

Es folgen nun die Ergebnisse der Versuche mit einzelnen Substanzen in der Reihenfolge, in welcher sie ausgeführt wurden. In den folgenden Tabellen bezeichnet x den Volum-Prozentgehalt des Gasgemisches an dem zugemischten Gase, P den Leuchtdruck, p_x den aus diesem berechneten Partialdruck des Sauerstoffs beim Eintritt des Leuchtens; daraus bekommt man p_x korr. nach Abzug des Partialdruckes des Stickstoffs; p_x ber. giebt die nach der Formel (2) Seite 41 mit Hilfe der Seite 42 mitgeteilten Konstanten berechneten Werte an. Es sind nur Mittelwerte aus einzelnen Beobachtungen angegeben.

Äthylen ist aus Äthylalkohol und Schwefelsäure nach der von Bunsen angegebenen Methode dargestellt worden. Das Gas wurde durch Schwefelsäure, Natronlauge und nochmals Schwefelsäure gereinigt und über Chlorcalciumlösung aufgefangen.

Tabelle 1.

x	P	p_x	p_x korr.[1])	p_x ber.
0·0	592	573	566	—
0·1	568	550	533	546
0·2	524	505	490	534
0·3	510	490	475	523
0·4	500	480	466	513
0·5	488	468	454	503
0·7	422	401	389	482
1·0	387	365	354	451
2·0	288	265	257	356
3·0	226	202	196	270
4·0	210	185	179	192
5·0	181	155	150	124
10·0	97	71	69	0
17·8	59	34	33	52

Benzol. Zur Verwendung gelangte Benzol, welches aus Anilin dargestellt worden ist.

Am Benzol sind alle im vorigen Abschnitte besprochenen Methoden durchgeführt worden, und es mögen hier daher die Resultate einzelner Versuchsreihen angeführt werden, um ihre Anwendbarkeit beurteilen zu können.

I. Methode. Die Änderung der Benzolkonzentration des Gases geschah durch Änderung der Sättigungstemperatur: es sind drei Punkte bestimmt worden, entsprechend dem Dampfdruck des Benzols bei 0°, 10°

[1]) Stickstoffgehalt 3 %.

und 15°. In der Tabelle bezeichnet t die Sättigungstemperatur, P_B den dieser Temperatur entsprechenden Dampfdruck des Benzols, P, p_x, x haben dieselbe Bedeutung wie vorher.

Tabelle 2.

t	P_B[1])	x	P	p_x
		0·00	623	605
0°	23·9	3·08	448	417
10	45·2	5·88	473	428
15°	58·1	7·35	456	406

II. Methode. Das gesättigte Gas wurde über Quecksilber aufgefangen; die Konzentrationsänderung geschah durch Vermischen mit reinem Sauerstoff; das Versuchsgefäss wurde nach vorherigem Evakuieren mit dem Gase gefüllt. Die einzelnen Zahlen schwankten beträchtlich (20—40 mm) in den Parallelversuchen.

Tabelle 3.

Sättigungstemperatur 17°. Dampfdruck bei 17° = 64·14 mm[1]).

x	P	p_x
0·00	—	—
0·21	628	609
0·42	593	574
0·85	577	554
2·13	539	515
4·28	521	482
8·74	483	425

III. Methode. Reiner Sauerstoff wurde direkt in das Versuchsgefäss eingeleitet, welches mit der entsprechenden Benzollösung gefüllt war; das Sättigungsgefäss wurde fortgelassen, und das Gas sättigte sich beim Durchstreichen der Lösung. Entsprechend der geringen Löslichkeit von Benzol in Wasser (ungefähr 0·1 %) war die Sättigung nicht vollkommen: die Zahlen für die Leuchtdrucke fielen deshalb, im allgemeinen zu hoch aus.

Tabelle 4.

Sättigungstemperatur 20°. Dampfdruck bei 20° = 74·13 mm[1]).

$\frac{v}{V}$[2])	x	P	p_x
0	0·0	607	589
$^1/_{100}$	0·1	592	573

[1]) Ramsay und Young, Philos. Mag. 23, 61 — nach der Biotschen Formel.

[2]) $\frac{v}{V}$ bezeichnet, dass v ccm der gesättigten Lösung (bezw. gesättigten Gases) auf V ccm mit reinem Wasser (bezw. reinem Sauerstoff) verdünnt worden sind.

$\frac{v}{V}$	x	P	p_x
$^1/_{20}$	0·5	566	545
$^1/_{10}$	1·0	543	520
$^1/_4$	2·4	525	495
$^1/_2$	4·8	504	463
$^3/_4$	7·3	506	453
1	9·7	483	420
[1])	18·5	400	308

IV. Methode. Das Gas wurde mit Benzol gesättigt, dann mit reinem Sauerstoff entsprechend verdünnt und in das Versuchsgefäss (welches mit einer Benzollösung gefüllt war) eingeleitet. Diese Zahlen sind als die zuverlässigsten anzusehen.

Tabelle 5.

Sättigungstemperatur 16·3°. Dampfdruck bei 16·3° = 63·72 mm[2]).
Barometerstand 753 mm.

$\frac{v}{V}$	x	P	p_x	p_x korr.	p_x ber.
0	0·00	607	589	530[3])	—
$^1/_{16}$	0·52	528	507	456	497
$^1/_8$	1·04	503	480	432	477
$^1/_4$	2·08	474	446	401	416
$^1/_2$	4·14	457	420	378	345
1	8·25	416	364	328	335

Toluol nach der IV. Methode.

Tabelle 6.

Sättigungstemperatur 16°. Dampfdruck bei 16° = 18·17 mm[4]).
Barometerstand 742 mm.

$\frac{v}{V}$	x	P	p_x	p_x korr.	p_x ber.
0	0·00	593	575	558[5])	—
$^1/_8$	0·30	517	498	483	513
$^1/_4$	0·60	500	479	465	476
$^1/_2$	1·20	484	460	446	432
1	2·39	464	435	422	454

[1]) Dieser Versuch ist in der Weise ausgeführt worden, dass Benzol direkt in das Versuchsgefäss eingeführt worden war. Dadurch wurde bei konstantem Partialdruck des letzteren ein besonders hoher Gehalt des Dampfes erzielt.

[2]) Mangold, Sitzungsber. der Wiener Akad. **102**, 34 (Oktober 1893); auch Diese Zeitschr. **14**, 377 (Referat); — nach der Bertrandschen Formel.

[3]) Stickstoffgehalt 9%.

[4]) Mangold, loc. cit.; nach der Bertrandschen Formel.

[5]) Stickstoffgehalt 3%.

$\frac{v}{V}$	x	P	p_x	p_x korr.	p_x ber.

Metaxylol nach der IV. Methode.

Tabelle 7.

Sättigungstemperatur 16·2°. Dampfdruck bei 16·2° = 5·15 mm [1]).

Barometerstand 751 mm.

0	0·000	600	582	547 [2])	—
$^1/_{16}$	0·042	530	512	481	522
$^1/_8$	0·084	519	501	471	499
$^1/_4$	0·168	504	485	456	459
$^1/_2$	0·336	477	457	430	405
1	0·670	442	421	396	400

Orthoxylol nach der III. Methode:

Tabelle 8.

Sättigungstemperatur 20°. Dampfdruck bei 20° = 5·23 mm [1]).

Barometerstand 753 mm.

0	0.000	587	569	563 [3])	—
$^1/_{100}$	0·007	564	546	540	560
$^1/_{20}$	0·035	538	520	515	548
$^1/_{10}$	0·071	529	512	507	535
$^1/_4$	0·177	519	500	495	500
$^1/_2$	0·355	512	492	487	464
1	0·710	496	474	469	473

Paraxylol nach der III. Methode:

Tabelle 9.

Sättigungstemperatur 20°. Dampfdruck bei 20° = 4·43 mm [1]).

Barometerstand 753 mm.

0	0·000	592	574	557 [4])	—
$^1/_{100}$	0·009	560	542	526	554
$^1/_{16}$	0·058	529	511	496	535
$^1/_8$	0·115	525	507	492	516
$^1/_4$	0·231	517	498	483	483
$^1/_2$	0·462	507	487	472	443
1	0·924	495	473	459	463

[1]) Mangold, loc. cit.; nach der Bertrandschen Formel.
[2]) Stickstoffgehalt 6%.
[3]) Stickstoffgehalt 1%.
[4]) Stickstoffgehalt 3%.

$\frac{v}{V}$	x	P	p_x	p_x korr.	p_x ber.

Äthylbenzol nach der III. Methode:

Tabelle 10.

Sättigungstemperatur 20°. Dampfdruck bei 20° = 5·05 mm[1]).
Barometerstand 751 mm.

0	0·000	594	576	553[2])	—
1/100	0·010	577	559	537	550
1/16	0·064	550	532	511	535
1/8	0·129	539	520	499	518
1/4	0·259	527	508	488	490
1/2	0·517	520	499	479	453
1	1·035	505	482	463	462

Phenol nach der III. Methode:

Tabelle 11.

Sättigungstemperatur 20°. Dampfdruck bei 20° = 1·23 mm[3]).
Barometerstand 754 mm.

0	0·000	588	570	564[4])	564
1/100	0·001	567	549	543	562
1/30	0·008	540	522	517	549
1/10	0·016	536	518	513	536
1/4	0·041	521	503	498	502
1/2	0·080	517	499	494	470
1	0·161	512	493	488	492

Chlorbenzol nach der IV. Methode:

Tabelle 12.

Sättigungstemperatur 15°. Dampfdruck bei 15° = 6·59 mm[5]).
Barometerstand 754 mm.

0	0·000	590	572	561[6])	—
1/16	0·054	578	560	549	551
1/8	0·108	566	547	536	542
1/4	0·215	553	534	523	527
1/2	0·430	539	519	509	503
1	0·858	517	495	485	486

[1]) Mangold, loc. cit.; nach der Bertrandschen Formel.

[2]) Stickstoffgehalt 4%.

[3]) Aus den Beobachtungen von Anschütz, Destillation unter vermindertem Druck, Bonn 1887; und Wirkner, Studien über Dampfspannungen, Basel 1894; — nach der Formel von Ramsay und Young berechnet. $c = 0{\cdot}000456$ — bezogen auf Wasser.

[4]) Stickstoffgehalt 1%.

[5]) Young, Chem. Soc. (1889) 499; nach der Biotschen Formel.

[6]) Stickstoffgehalt 2%.

$\frac{v}{V}$	x	P	p_x	p_x korr.	p_x ber.

Mesitylen nach der IV. Methode.

Tabelle 13.

Sättigungstemperatur 15°. Dampfdruck bei 15° = 0·159 mm [1]).

Barometerstand 751 mm.

0	0·000	600	582	547 [2])	—
1/16	0·001	517	499	469	510
1/8	0·003	490	472	444	476
1/4	0·005	460	442	415	416
1/2	0·010	400	382	359	331
1	0·020	317	299	281	287

Jodbenzol nach der IV. Methode.

Tabelle 14.

Sättigungstemperatur 15°. Dampfdruck bei 15° = 0·543 mm [3]).

Barometerstand 753 mm.

0	0·000	595	577	554 [4])	—
1/8	0·009	583	565	542	542
1/4	0·017	580	562	539	526
1/2	0·035	503	485	466	482
1	0·070	369	351	337	346

Die einzelnen Resultate schwankten sehr untereinander, was wahrscheinlich durch die leichte Zersetzbarkeit des Präparates bedingt war.

Methylbenzoat nach der IV. Methode.

Tabelle 15.

Sättigungstemperatur 15·2°. Dampfdruck bei 15.2° = 0·463 mm [5]).

Barometerstand 750 mm.

0	0·000	595	577	554 [6])	—
1/4	0·015	588	570	547	543
1/2	0·030	571	553	531	534
1	0·061	560	542	520	520

[1]) Berechnet nach der Formel von Ramsay und Young; — bezogen auf Metaxylol, siehe Seite 25.

[2]) Stickstoffgehalt 6%.

[3]) Young, Chem. Soc. (1889) 450 — nach der Biotschen Formel.

[4]) Stickstoffgehalt 4%.

[5]) Beobachtet direkt nach Seite 19.

[6]) Stickstoffgehalt 4%.

$\frac{v}{V}$	x	P	p_x	p_x korr.	p_x ber.

Schwefelkohlenstoff nach der III. Methode.

Tabelle 16.

Sättigungstemperatur 20°. Dampfdruck bei 20° = 299·4 mm[1]).
Barometerstand 758 mm.

0	0·0	595	577	554[2])	—
$^1/_{100}$	0·4	551	531	510	540
$^1/_{20}$	1·9	501	473	454	490
$^1/_{10}$	4·2	453	456	438	418
$^1/_4$	9·6	400	323	310	276
$^1/_2$	18·6	224	164	157	123
1	33·8	110	55	53	98

Äthyläther nach der III. Methode.

Tabelle 17.

Sättigungstemperatur 20°. Dampfdruck bei 20° = 432·5 mm[1]).
Barometerstand 741 mm.

0	0·0	604	586	539[3])	—
$^1/_{200}$	0·3	539	519	477	509
$^1/_{100}$	0·6	528	507	466	478
$^1/_{50}$	1·1	455	432	397	419
$^1/_{20}$	2·8	341	313	288	252
$^1/_{10}$	4·8	93	71	65	71
$^1/_2$	19·9	(27)	(4)	(4)	—
1	—	—	—	—	—

Chloroform nach der III. Methode.

Tabelle 18.

Sättigungstemperatur 20°. Dampfdruck bei 20° = 152·5 mm[1]).
Barometerstand 758 mm.

0	0·0	596	578	549[4])	—
$^1/_{100}$	0·2	582	563	535	547
$^1/_{20}$	1·0	578	554	526	539
$^1/_{10}$	2·0	570	541	514	528
$^1/_4$	5·0	556	510	485	497
$^1/_2$	9·9	533	462	439	446
1	19·8	485	371	353	343

[1]) Aus den Beobachtungen von Regnault nach der Bertrandschen Formel berechnet; Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 314.
[2]) Stickstoffgehalt 4%.
[3]) Stickstoffgehalt 8%.
[4]) Stickstoffgehalt 5%.

$\frac{v}{V}$	x	p	p_x	p_x korr.	p_x ber.

Äthylenbromid nach der IV. Methode.

Tabelle 19.

Sättigungstemperatur 14·5°. Dampfdruck bei 14·5° = 6·91 mm[1]).

Barometerstand 746 mm.

0	0·000	605	587	540[2])	—
1/4	0·228	601	582	535	538
1/2	0·456	592	571	525	535
1	0·913	606	583	536	531

Äthylacetat nach der IV. Methode.

Tabelle 20.

Sättigungstemperatur 16°. Dampfdruck bei 16° = 62·32 mm[3]).

Barometerstand 746 mm.

0	0·00	598	580	551[4])	—
1/8 [5])	—	—	—	—	—
1/4	2·04	546	517	491	500
1/2	4·16	520	480	456	450
1	8·09	440	386	367	369

Äthylbromid nach der IV. Methode:

Tabelle 21.

Sättigungstemperatur 17·7°. Dampfdruck bei 17·7° = 350·5 mm[6]).

Barometerstand 756 mm.

0	0·0	605	587	540[7])	—
1/16	2·6	605	571	525	519
1/8	5·3	581	532	489	498
1/4	10·6	553	477	439	455
1/2	21·1	497	374	344	341
1	42·0	447	241	222	212

[1]) Aus den Beobachtungen von Regnault nach der Bertrandschen Formel berechnet: Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **1**, 314.

[2]) Stickstoffgehalt 8%.

[3]) Aus den Beobachtungen von Schumann (Wied. Ann. **12**, 58) nach der Formel von Ramsay und Young berechnet: $c = 0{\cdot}000363$ bezogen auf Wasser.

[4]) Stickstoffgehalt 5%.

[5]) Bei geringen Konzentrationen von Äthylacetat leuchtete der Phosphor bei Atmosphärendruck. In zwei Fällen entzündete er sich von selbst.

[6]) nach Regnault; berechnet nach der Bertrandschen Formel.

[7]) Stickstoffgehalt 8%.

$\frac{v}{V}$	x	P	p_x	p_x korr.	p_x ber.

Äthyljodid bis zur Konzentration $^1/_{100}$ nach der III. Methode; von $^1/_{100}$ bis 1 nach der IV. Methode:

Tabelle 22.

Sättigungstemperatur 17·5°. Dampfdruck bei 17·5° = 98·25 mm[1]).
Barometerstand 757 mm.

0	0·000	589	571	560[2])	—
$^1/_{800}$	0·016	532	514	504	504
$^1/_{400}$	0·032	481	463	454	453
$^1/_{200}$	0·063	393	375	367	352
$^1/_{100}$	0·124	286	268	263	200
$^1/_{64}$	0·157	83	65	64	133
$^1/_{32}$	0·251	48	30	30	21
$^1/_{16}$ [3])	—	—	—	—	—
$^1/_8$	—	—	—	—	—
$^1/_{14}$	—	—	—	—	—
$^1/_2$	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—

Methyljodid nach der III. Methode.

Tabelle 23.

Sättigungstemperatur 18·8°. Dampfdruck bei 18·8° = 291·2 mm[4]).
Barometerstand 755 mm.

0	0·000	607	589	536[5])	—
$^1/_{800}$	0·044	482	464	422	419
$^1/_{400}$	0·094	360	342	311	323
$^1/_{200}$	0·181	227	209	190	188
$^1/_{100}$	0·336	122	104	95	93

Pentan nach der IV. Methode.

Tabelle 24.

Sättigungstemperatur 18°. Dampfdruck bei 18° = 392·1 mm[6]).
Barometerstand 756 mm.

0	0·0	605	587	540[7])	—
$^1/_{64}$	0·8	531	509	468	513

[1]) nach Regnault; ber. nach der Bertrandschen Formel.
[2]) Stickstoffgehalt 2%.
[3]) Bei Konzentrationen oberhalb $^1/_{16}$ leuchtete der Phosphor überhaupt nicht mehr.
[4]) Berechnet nach der Formel von Ramsay und Young; bezogen auf Äthyljodid. [5]) Stickstoffgehalt 9%.
[6]) Young, Chem. Soc. (1897), 448 (nach der Biotschen Formel).
[7]) Stickstoffgehalt 8%.

$\frac{v}{V}$	x	P	p_x	p_x korr.	p_x ber.
$^1/_{32}$	1·6	477	451	415	487
$^1/_{16}$	3·2	426	395	363	433
$^1/_8$	6·3	360	319	293	330
$^1/_4$	12·3	257	207	190	120
$^1/_2$	23·6	168	110	101	39
1	43·0	96	37	34	55

Äthylidenchlorid nach der IV. Methode.

Tabelle 25.

Sättigungstemperatur 19°. Dampfdruck bei 19° = 171·7 mm[1]).
Barometerstand 753 mm.

0	0·0	610	592	533[2])	—
$^1/_4$	6·0	539	489	440	543
$^1/_2$	13·0	480	400	360	357
1	23·9	415	298	268	284

Hexan nach der IV. Methode.

Tabelle 26.

Sättigungstemperatur 19·1°. Dampfdruck bei 19·1° = 116·2 mm[3]).
Barometerstand 755 mm.

0	0·0	591	573	556[4])	—
$^1/_{32}$	0·5	543	522	506	526
$^1/_{16}$	0·9	516	493	478	502
$^1/_8$	1·9	459	432	419	447
$^1/_4$	3·8	402	369	358	356
$^1/_2$	7·4	318	276	268	232
1	14·4	210	162	157	170

Oktan nach der IV. Methode.

Tabelle 27.

Sättigungstemperatur 20°. Dampfdruck bei 20° = 13·2 mm[5]).
Barometerstand 753 mm.

0	0·00	601	583	548[6])	—
$^1/_8$	0·11	515	496	466	484

[1]) Aus den Beobachtungen von Hahn (Siedepunktsregelmässigkeiten bei den gechlorten Äthanen, Tübingen 1879) nach der Formel von Ramsay und Young berechnet: $c = 0{\cdot}000458$ — bezogen auf Wasser.

[2]) Stickstoffgehalt 10%.

[3]) Young, Chem. Soc. (1895), 1075; nach der Biotschen Formel.

[4]) Stickstoffgehalt 3%.

[5]) Berechnet nach der Formel von Ramsay und Young, bezogen auf Hexan.

[6]) Stickstoffgehalt 6%.

$\frac{v}{V}$	x	P	p_x	p_x korr.	p_x ber.
1/4	0·21	431	412	387	430
1/2	0·42	342	323	304	335
3/4	0·84	289	269	253	209
1	1·67	251	229	215	222

Dekan nach der IV. Methode.

Tabelle 28.

Sättigungstemperatur 20°. Dampfdruck bei 20° = 1·95 mm [1]).

Barometerstand 754 mm.

0	0·000	607	589	536 [2])	—
1/8	0·032	588	570	519	516
1/4	0·064	562	544	495	497
1/2	0·128	531	512	466	466
1	0·255	492	473	430	431

Allyljodid bis zur Konzentration 1/100 nach der III. Methode, von 1/100 bis 1 nach der IV. Methode.

Tabelle 29.

Sättigungstemperatur 16°. Dampfdruck bei 16° = 26·7 mm [3]).

Barometerstand 760 mm.

0	0·000	610	592	533 [4])	—
1/1600	0·002	530	512	461	515
1/800	0·004	475	457	411	497
1/400	0·008	457	439	395	482
1/200	0·017	362	344	310	389
1/100	0·033	256	238	214	274
1/64	0·052	276	258	232	164
1/32	0·089	90	72	65	34
1/16	0·151	56	38	34	61
1/8 [5])	—	—	—	—	—
1/4	—	—	—	—	—
1/2	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—

[1]) Berechnet nach der Formel von Ramsay und Young, bezogen auf Hexan; siehe Seite 31.

[2]) Stickstoffgehalt 9%.

[3]) Nach der Formel von Ramsay und Young; bezogen auf Äthyljodid (S. 30).

[4]) Stickstoffgehalt 10%.

[5]) Bei Konzentrationen oberhalb 1/8 leuchtete der Phosphor überhaupt nicht mehr.

$\frac{v}{V}$	x	P	p_x	p_x korr.	p_x ber.

Amylchlorid, $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2Cl$; nach der IV. Methode.

Tabelle 30.

Sättigungstemperatur 19°. Dampfdruck bei 19° = 33·18 mm [1]).
Barometerstand 756 mm.

0	0·00	617	599	527 [2])	—
$^1/_{64}$	0·07	437	419	369	444
$^1/_{32}$	0·14	343	325	286	368
$^1/_{16}$	0·26	229	210	185	253
$^1/_8$	0·48	134	115	101	91
$^1/_4$	0·85	74	55	48	0
$^1/_2$	1·30	43	24	21	62
1	—	—	—	—	—

Amylchlorid, tertiäres, $CH_3-CCl(CH_3)-CH_2-CH_3$; nach der IV. Methode.

Tabelle 31.

Sättigungstemperatur 19·6°. Dampfdruck bei 19·6° = 63·31 mm [3]).
Barometerstand 754 mm.

0	0·000	587	569	558 [4])	—
$^1/_{64}$	0·128	435	416	412	427
$^1/_{32}$	0·253	328	309	303	321
$^1/_{16}$	0·492	213	194	192	173
$^1/_8$	0·913	120	101	99	100

Methylacetat nach der III. Methode.

Tabelle 32.

Sättigungstemperatur 18·2°. Dampfdruck bei 18·2° = 153·01 mm [5]).
Barometerstand 755 mm.

0	0·000	602	584	543 [6])	—
$^1/_{20}$ [7])	—	—	—	—	—
$^1/_{10}$	1·998	523	495	460	—

[1]) Dampfdruck bei 14·8° beobachtet (S. 19) zu 26·6 mm. $c = 0{\cdot}000427$ (bezogen auf Wasser). [2]) Stickstoffgehalt 12%.

[3]) Dampfdruck bei 14·8° beobachtet (nach S. 19) zu 50·1 mm; $c = 0{\cdot}000503$ bezogen auf Wasser (nach der Formel von Ramsay und Young).

[4]) Stickstoffgehalt 1%.

[5]) Aus den Beobachtungen von Schumann, Wied. Ann. **12**. 28 berechnet nach der Formel von Ramsay und Young; $c = 0{\cdot}000324$ bezogen auf Wasser.

[6]) Stickstoffgehalt 7%.

[7]) Bei der Konzentration $^1/_{20}$ leuchtete der Phosphor bei Atmosphärendruck.

Äthylformiat nach der IV Methode.

Tabelle 33.

Sättigungstemperatur 18·3°. Dampfdruck bei 18·3° = 185·4 mm [1]).
Barometerstand 755 mm.

$\frac{v}{V}$	x	P	p_x	p_x korr.	p_x ber.
0	0·0	582	564	564 [2])	—
$^1/_2$	11·9	377	314	314	318
1	23·3	260	181	181	177

Folgende Versuche sind mit reinem Sauerstoff ausgeführt worden.

Benzol nach der IV. Methode.

Tabelle 34.

Sättigungstemperatur 16·3°. Dampfdruck bei 16·3° = 63·72 mm [3]).
Barometerstand 766 mm.

$\frac{v}{V}$	x	P	p_x
0	0·00	580	562
$^1/_4$	2·04	473	445
$^1/_2$	4·06	448	412
$^3/_4$	6·08	421	377
1	8·09	402	352

Chloroform nach der IV. Methode:

Tabelle 35.

Sättigungstemperatur 20°. Dampfdruck bei 20° = 152·5 mm [4]).
Barometerstand 758 mm.

0	0·0	580	562
$^1/_4$	4·9	537	492
$^1/_2$	9·9	502	435
$^3/_4$	14·8	475	387
1	19·4	450	344

Stickstoff. Es wurden v ccm Luft mit reinem Sauerstoff zu V ccm gemischt [5]).

---

[1]) Aus den Beobachtungen von Schumann (loc. cit.) nach der Formel von Ramsay und Young berechnet; $c = 0{\cdot}000457$ bezogen auf Wasser.

[2]) Stickstoffgehalt 0%.

[3]) Berechnung siehe Seite 24.

[4]) Berechnung siehe Seite 28.

[5]) Aus NH_4NO_2 (Ammoniumnitrit) bereiteter Stickstoff rief bei geringstem Zusatz Leuchten bei Atmosphärendruck hervor — wahrscheinlich infolge der Anwesenheit von Oxyden des Stickstoffs.

Tabelle 36.

Stickstoffgehalt der Luft = 79·16 %[1]).

$\frac{v}{V}$	x	P	p_x	p_x ber.
0·00	0·0	585	567	—
0·05	4·0	592	551	553
0·10	7·9	604	540	540
0·15	11·9	617	528	528
0·20	15·8	631	516	513
0·30	23·7	658	484	486

3. Diskussion der Resultate.

Zur Kritik der Bereitung der Gasgemische. Wie bereits erwähnt, sind ausser der in Teil I, Kapitel 2 ausführlich beschriebenen Methode noch drei andere hauptsächlich in Betracht gekommen. Sie kamen alle bei den Benzolgemischen zur Anwendung und sind auch bei Benzol kurz beschrieben worden[2]). Es ist nicht uninteressant, zuzusehen, wie ihre Ergebnisse miteinander stimmen. Beim Anblick der beistehend gezeichneten Kurven, welche die Abhängigkeit des Leuchtdruckes vom Benzolgehalt des Sauerstoffs veranschaulichen sollen, ergiebt sich unmittelbar, dass die Kurven II, III und IV annähernd dasselbe Bild liefern. Die nach der ersten Methode erhaltenen Resultate, und besonders diejenigen, welche den sehr niedrigen Sättigungstemperaturen entsprechen, weichen stark nach unten ab, was auf einen höheren Benzolgehalt hindeutet, als der in Rechnung genommene beträgt. Ich möchte das dem Umstande zuschreiben, dass Tröpfchen Benzol aus dem kälteren in den wärmeren Teil des Sättigungsgefässes herübergespritzt waren und so einen höheren Benzolgehalt des gesättigten Sauerstoffs bedingten.

Die Methode I und die Methode II sind bald ihrer Unbequemlichkeit wegen verlassen worden. Dagegen fand die dritte Methode in einigen Fällen Anwendung, man kann sich bei ihr die Bereitung der Gasgemische in der Gasbürette ersparen und lässt den Sauerstoff direkt im Versuchsgefäss sich mit Benzol (entsprechend dem Partialdruck der wässerigen Lösung) sättigen. Es seien ihr daher hier noch einige Worte gewidmet. Wie man sieht, verläuft ihre Kurve oberhalb der Kurve IV; das sagt also: der Gehalt an Benzol war niedriger als angenommen. Das ist ganz erklärlich, denn Benzol ist in Wasser nur

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden.

[2]) Siehe Seite 22—24.

wenig löslich, und die Konzentration des Benzols in der Sperrflüssigkeit wird durch den Übergang in das Gas relativ stark vermindert, wodurch der Partialdruck in gleichem Masse sinkt.

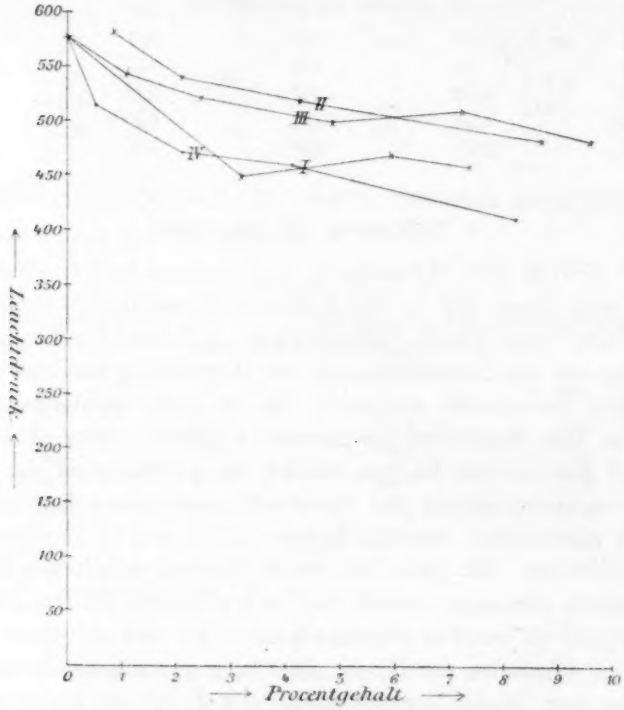


Fig. 10.

Beobachtungsfehler. Wenn wir nun von methodischen Fehlern absehen, so kommen zunächst die zufälligen Fehler in Betracht, die durch ungenaue Abmessung der Gase und Flüssigkeiten und ferner durch Abweichungen der einzelnen Leuchtdruckbeobachtungen selber bedingt waren. Sie äusserten sich in den Abweichungen der einzelnen Resultate in verschiedenen Versuchsreihen; diese betrugen im Durchschnitt 5—10 mm; in einigen Fällen, wahrscheinlich infolge von Versehen, stiegen sie bis auf 20 mm. Als Beispiel besonders guter Übereinstimmung führe ich zwei Versuchsreihen an, die mit Benzol und reinem Sauerstoff am Schlusse der Arbeit, also bei einiger Übung, ausgeführt worden sind. Wie gewöhnlich ist eine mit aufsteigenden, die andere mit absteigenden Konzentrationen gemacht worden, was durch Pfeile angedeutet wird.

Tabelle 37.

Sättigungstemperatur 16·1° — 16·5°. Barometerstand 764—767 mm.

Dampfdruck des Benzols bei 16·3° = 63·72 mm[1]).

$\frac{v}{V}$	I. Versuchsreihe	P	II. Versuchsreihe	P
0	1.	573	3.	587
	2.	573	4.	589
$^1/_4$	1.	472	3.	475
	2.	472	4.	474
$^1/_2$	1.	445	3.	452
	2.	—	4.	452
$^3/_4$	1.	422	3.	418
	2.	422	4.	421
1	1.	411 (?)	3.	400
	2.	403	4.	396

Berechtigung der Korrektion wegen des Stickstoffgehalts des Sauerstoffs. Ausser dem Sauerstoff und dem in bestimmter Konzentration zugemischten Dampf befand sich in dem Gasgemisch noch Stickstoff. Es galt nun, erstens, da keine Analysen für denselben vorlagen, aus dem Leuchtdruck seine Konzentration zu berechnen, zweitens aber in einigen Fällen durch Kontrollversuche mit reinem Sauerstoff nachzuweisen, inwiefern eine derartige Korrektion berechtigt ist: es wäre nämlich möglich, dass der Stickstoff irgend welche Komplikationen durch seine Anwesenheit hervorruft.

Zur Lösung der ersten Aufgabe wurde eine Versuchsreihe mit Stickstoff ausgeführt. Sie ergab die Beziehung:

$$p_x = p_0 - 3{\cdot}41\,x\ ^2),$$

worin p_x, p_0 und x die üblichen Bezeichnungen sind. Berücksichtigt man, dass das Verhältnis des Partialdruckes des Sauerstoffs zum Gesamtdruck $\left(\frac{p_x}{P}\right)$ gleich $\frac{100-x}{100}$ ist, und dass $p_0 = 585$ beträgt, so bekommt man:

$$x = \frac{P - 585}{P - 341} \cdot 100,$$

eine Formel, die den Prozentgehalt des Stickstoffs x aus dem Leuchtdruck des Gemisches P zu berechnen gestattet. Dieser Wert ist als Korrektion von dem berechneten Werte des Partialdruckes des Sauerstoffes abzuziehen.

---

[1]) Siehe Seite 24.

[2]) Joubert hat annähernd denselben Wert gefunden: $p_0 = P - 3{\cdot}60\,r$ (siehe Seite 7).

Nachstehende Tabelle gestattet einen Vergleich der korrigierten Werte mit denjenigen, welche bei Anwendung von reinem Sauerstoff erhalten wurden.

Benzol. Tabelle 38.

	9% Stickstoff		0% Stickstoff	
x	p_x	p_x korr.	p_x	Δ
0·00	589	530	562	— 32
2·04	446	401	445	— 44
4·06	420	378	412	— 34
6·08	390	350	377	— 27
8·09	364	328	352	— 24

Wie man sieht, sind die Unterschiede der Werte annähernd konstant: die beiden Kurven verlaufen parallel.

Chloroform. Tabelle 39.

	5% Stickstoff		0% Stickstoff	
x	p_x	p_x korr.	p_x	Δ
0·0	578	549	562	— 13
4·9	510	485	492	+ 7
9·9	462	439	435	+ 4
14·8	410	390	387	+ 3
19·4	371	353	344	+ 9

In derselben Weise ist die Korrektionsrechnung bei den anderen Stoffen ausgeführt worden (p_x korr.).

4. Ergebnisse.

Allgemeine Form der Kurven (Fig. 11 und 12). Zeichnet man nach dem Beispiel von Joubert in ein Koordinatensystem den Gehalt des Katalysators, in Volumprozenten ausgedrückt, als Abscissen und den jeweiligen Partialdruck des Sauerstoffs (aus dem Leuchtdruck des Gemisches berechnet) als Ordinaten ein, so findet man bei den schwachen Katalysatoren, d. h. solchen, deren Kurven annähernd horizontalen Verlauf haben, das Gesetz von Joubert (Seite 7) gut bestätigt (z. B. Chloroform, Äthylbromid u. a., vergl. Fig. 11: die Kurven verlaufen ganz geradlinig. Wir sind also berechtigt, für sie die Formel anzusetzen:

$$p_x = p_0 - Ax, \qquad (1)$$

wo p_x den Partialdruck des Sauerstoffs bei Gegenwart von x % Katalysator bedeutet und p_0 den Leuchtdruck in reinem Sauerstoff; A ist eine für jeden Stoff charakteristische Konstante, deren Grösse uns die Wirksamkeit des Katalysators angiebt.

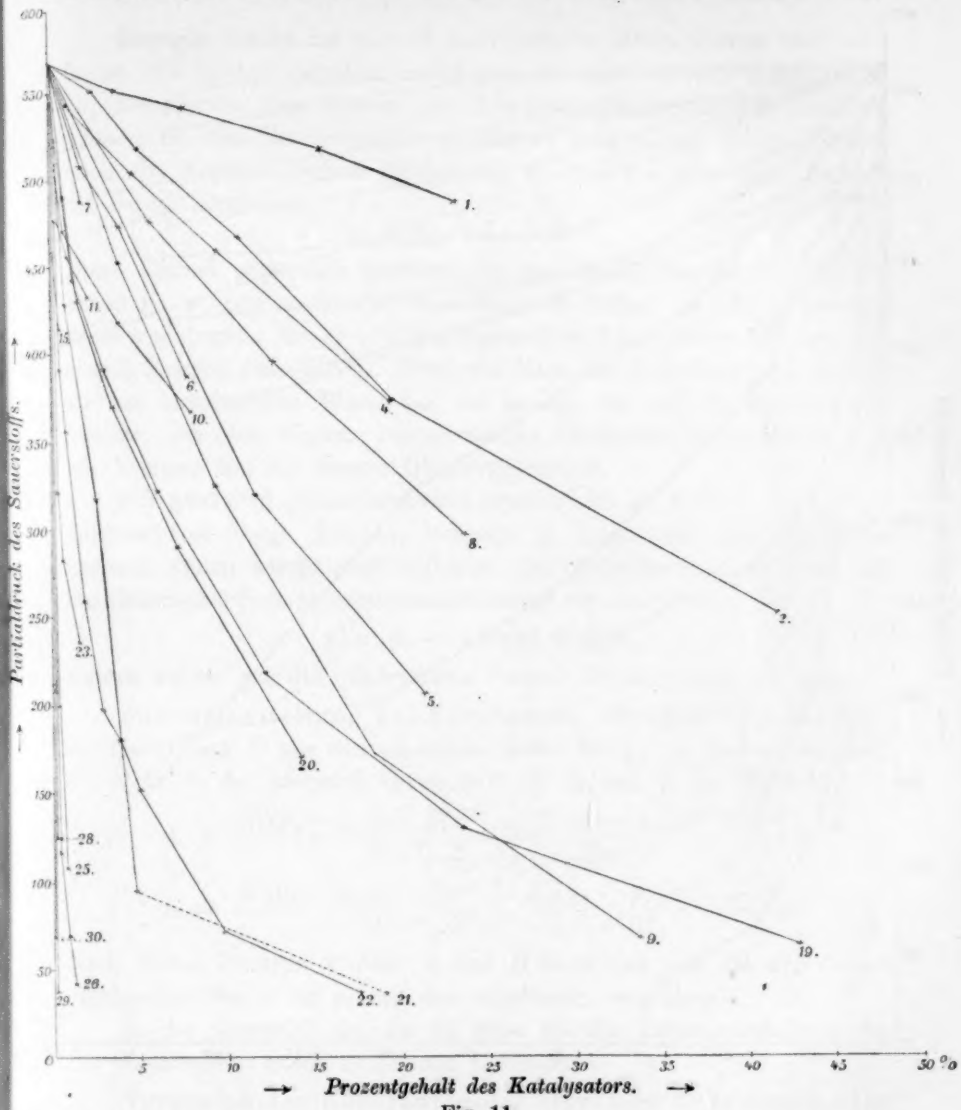


Fig. 11.

Erläuterung zu den Figuren 11 und 12.

Als Ordinate sind die Partialdrucke des Sauerstoffs (Seite 18), als Abscisse der Gehalt an Katalysator in Volumprozenten gezeichnet worden. In Figur 12 ist die Abscisse in zehnmal grösserem Massstab gezeichnet worden als in Fig. 11. Die den Kurven beigefügten Nummern beziehen sich auf folgende Stoffe:

1. Stickstoff,
2. Äthylbromid,
3. Äthylenbromid,
4. Chloroform,
5. Äthylformiat,
6. Äthylacetat,
7. Methylacetat,
8. Äthylidenchlorid,

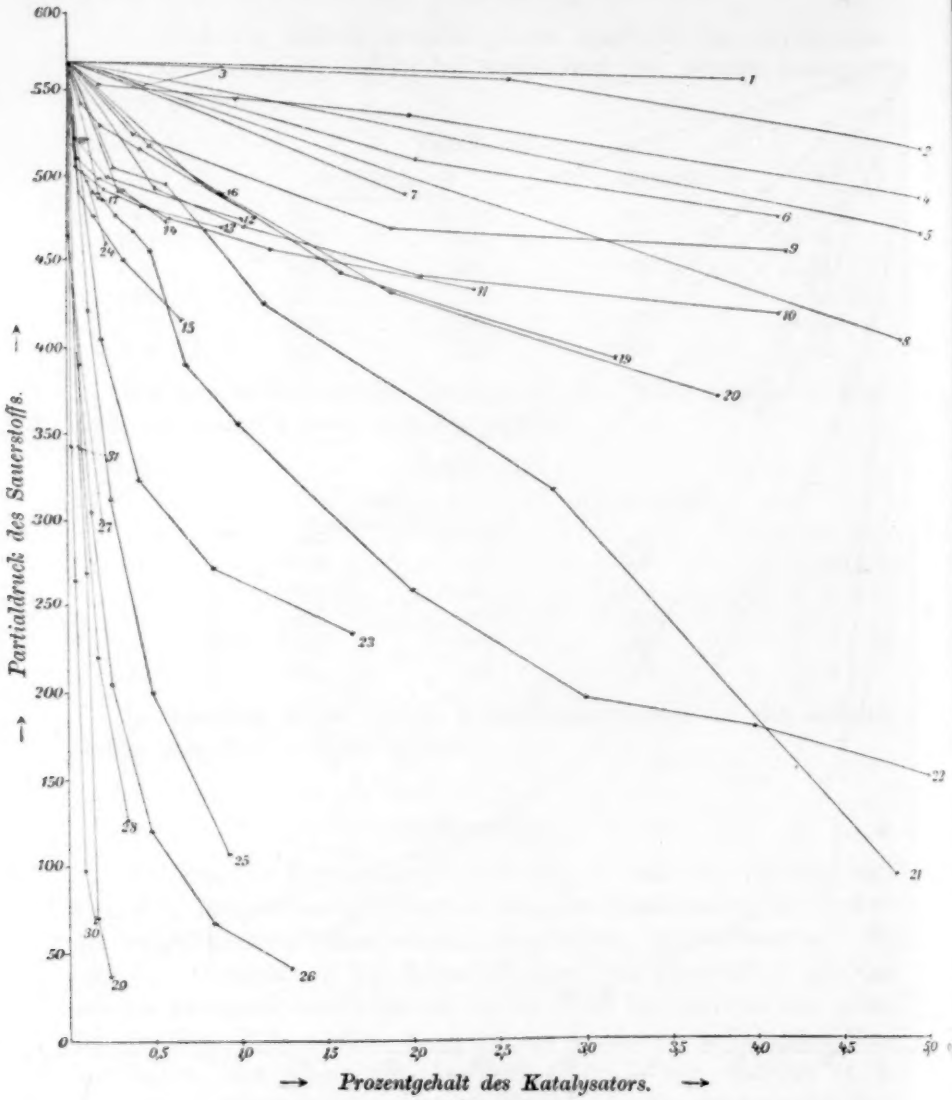


Fig. 12.

9. Schwefelkohlenstoff,
10. Benzol,
11. Toluol,
12. Äthylbenzol,
13. Paraxylol,
14. Orthoxylol,
15. Metaxylol,
16. Chlorbenzol,
17. Phenol,
18. Methylbenzoat,
19. Pentan,
20. Hexan,
21. Äthyläther,
22. Äthylen,
23. Oktan,
24. Dekan,
25. Amylchlorid (tertiär),
26. Amylchlorid,
27. Mesitylen,
28. Methyljodid,
29. Äthyljodid,
30. Allyljodid,
31. Jodbenzol.

Dagegen weicht bei starken Katalysatoren, deren Kurven steil verlaufen, die Gestalt derselben mehr oder weniger von der geradlinigen ab; die Kurven sind konvex zur Abscissenachse gekrümmt, und wir müssen, um den Erscheinungen gerecht zu werden, zur obigen Formel noch ein Korrektionsglied hinzufügen, so dass die allgemeine Formel die Gestalt annimmt:

$$p_x = p_0 - Ax + Bx^2. \qquad (2)$$

Diese Formel passt sich ziemlich gut den Beobachtungen an. Hierin haben p_x, p_0 und x dieselbe Bedeutung wie früher. A ist die Leuchtdruckerniedrigung für je 1 % des zugesetzten Katalysators bei sehr geringen Mengen desselben[1]). B ist ein Mass der Krümmung der Kurve; sie hat meist kleine Werte und ist positiv, da sich die Kurven alle konkav nach oben biegen. Bei schwachen Katalysatoren ist $B = 0$, und wir kommen auf die lineare Gleichung zurück.

Für genügend grosse Intervalle erweist sich auch diese Formel als unzureichend (vergl. Äthylen, Pentan); in diesen wie auch in vielen anderen Fällen würde sich vielleicht den gefundenen Resultaten eine logarithmische Formel besser anschliessen, von der Form:

$$p_x = p_0 - A \log (1 + Bx).$$

Jedoch schien mir die quadratische Formel übersichtlicher zu sein.

Zusammenstellung der Konstanten. Berechnet man die Konstanten A und B aus den einzelnen Daten für p_x, p_0 und x, so giebt die Methode der kleinsten Quadrate[2]) für A und B die Werte:

$$A = \frac{\Sigma[(p_0 - p_x)x] \,.\, \Sigma[x^4] - \Sigma[(p_0 - p_x)x^2] \,.\, \Sigma[x^3]}{\Sigma[x^2] \,.\, \Sigma[x^4] - (\Sigma[x^3])^2},$$

$$B = \frac{\Sigma[(p_0 - p_x)x] \,.\, \Sigma[x^3] - \Sigma[(p_0 - p_x)x^2] \,.\, \Sigma[x^2]}{\Sigma[x^2] \,.\, \Sigma[x^4] - (\Sigma[x^3])^2}.$$

Nach diesen Formeln wurden A und B berechnet und die sich daraus ergebenden Werte für p_x mit den erhaltenen verglichen.

In der folgenden Tabelle 40 gebe ich die Zusammenstellung der für verschiedene Stoffe erhaltenen Konstanten.

Vergleich der Konstanten der einzelnen Substanzen. Der Vergleich der oben angegebenen Konstanten ergiebt folgende Beziehungen zwischen der Konstitution der Körper und ihrer katalytischen Wirksamkeit bei der Phosphoroxydation.

---

[1]) Streng genommen für $x = 0$; denn da wird die Richtung der Kurve ausgedrückt durch $\frac{dp_x}{dx} = A$.

[2]) Siehe Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik, Seite 11. Leipzig 1896.

Name	Formel	A.	B.
	Formel 40.		
	Anorganische Stoffe.		
Stickstoff	N_2	3·60[1] / 3·41	0
Kohlensäure	CO_2	4·60[1]	0
Kohlenoxyd	CO	3·50[1]	0
Wasserstoff	H_2	6·20[1]	0
Stickstoffoxydul	N_2O	4·25[1]	0
	Fettkörper.		
Pentan, norm.	C_5H_{12}	25·5	0·5
Hexan, norm.	C_6H_{14}	62·4	2·4
Oktan, norm.	C_8H_{18}	613	250
Dekan, norm.	$C_{10}H_{22}$	671	1020
Äthylen	C_2H_4	109	4·5
Chloroform	$CHCl_3$	10·4	0
Äthylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	16·3	0·2
Amylchlorid	$C_5H_{11}Cl$	1230	671
„ tertiär	$C_5H_{11}Cl$	1110	665
Äthylbromid	C_2H_5Br	8·00	0
Äthylenbromid	$(CH_2Br)_2$	10·0	0
Methyljodid	CH_3J	2630	3900
Äthyljodid	C_2H_5J	3600	5630
Allyljodid		9170	40000
Äthyläther	$(C_2H_5)_2O$	107	2
Äthylformiat	$C_2H_5.CO_2H$	25·0	0·4
Methylacetat	$CH_3.C_2O_2H_3$	41·5	0
Äthylacetat	$C_2H_5.C_2O_2H_3$	26·1	0·4
Schwefelkohlenstoff	CS_2	35·1 (?)	0·6
	Aromatische Körper.		
Benzol	C_6H_6	65·5	5·08
Toluol	$C_6H_5.CH_3$	167	52
Äthylbenzol	$C_6H_5.C_2H_5$	298	204
o-Xylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	428 (?)	425
m-Xylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	628	610
p-Xylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	394 (?)	317
Mesitylen	$C_6H_3(CH_3)_3$	29400	818000
Phenol	$C_6H_5.OH$	1890 (?)	8980
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	184	113
Jodbenzol	C_6H_5J	1090	— 27000 (?)
Methylbenzoat	$CH_3.C_7H_5O_2$	785	3620

[1]) Nach Joubert, vergl. Seite 7.

I. Die Konstante A nimmt in den homologen Reihen mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome zu. Man kann sich von dem Grade dieser Steigerung eine annähernde Vorstellung machen, wenn man berücksichtigt, dass der Dampfdruck homologer Körper bei derselben Temperatur mit steigendem Molekulargewicht rapid abnimmt; trotzdem bleibt der Leuchtdruck des Phosphors in Gegenwart des gesättigten Dampfes für alle Homologen ungefähr in denselben Grenzen.

II. Isomere Körper scheinen annähernd gleich zu wirken.

III. Doppelbindung erhöht den Wert der Konstanten A.

IV. Eintritt von Chlor und Brom als Substituenten äussert auf den Wert der Konstante nur geringen Einfluss.

V. Dagegen erhöht der Eintritt von Jod die katalytische Wirksamkeit in hohem Masse. Die Jodide sind die stärksten Katalysatoren unter allen von mir untersuchten Körpern. Es gehören ganz geringe Mengen dazu, die Leuchtfähigkeit des Phosphors im Sauerstoff gänzlich aufzuheben (z. B. 0·2 % Allyljodid).

VI. Die Wirkung der Ester ist schwach.

VII. Die Abweichung von der Geraden (Wert der Konstanten B) ist um so grösser, je grösser der Wert von A ist. Besonders stark weicht in dieser Hinsicht das Benzol und seine Homologen ab.

Die angegebenen Konstanten machen noch keinen Anspruch auf Genauigkeit; sie sind vielmehr nur dazu geeignet, uns ein Bild von den Erscheinungen, um die es sich hier handelt, zu entwerfen; sie können bei weiteren genaueren Untersuchungen als Anhaltspunkte dienen. Jene werden aber vielleicht einen ganz anderen Weg einschlagen müssen: sie werden auf den Grund der Sache gehen und die Oxydationsgeschwindigkeit selbst messen. Erst diese wird uns die absoluten Werte für den Einfluss verschiedener Gase auf die Phosphoroxydation ergeben.

5. Verhalten des Ozons.

Entgegengesetzt dem Verhalten aller anderen, vorhin untersuchten Katalysatoren zeigt Ozon die Eigentümlichkeit, dass seine Gegenwart das Leuchten begünstigt[1]): durch Beimengung des Ozons zum reinen Sauerstoff wird der Leuchtdruck erhöht. In der That genügen schon äusserst geringe Quantitäten, das Leuchten des Phosphors bei Atmosphärendruck hervorzubringen. 1 ccm ozonisierten Sauerstoffs, von dem 100 ccm, durch eine Lösung von Jodkalium geleitet, 5 ccm $^1/_{100}$-normaler Thiosulfatlösung verbrauchten, wurde mit reinem

[1]) Chappuis, Bulletin de la société chim. **35**, 419.

Sauerstoff auf 1 Liter verdünnt; in diesem Gemisch leuchtete nun der Phosphor beim Atmosphärendruck.

Dieser Umstand kann uns die Thatsache erklären, dass Joubert in seinen beiden Versuchsreihen mit reinem Sauerstoff einen viel grösseren Leuchtdruck gefunden hat als ich, und dass auch Evan den Anfangsdruck der Oxydation des Phosphors höher bezeichnet, als es aus den oben mitgeteilten Versuchen hervorgeht. Beide Autoren haben ihren Sauerstoff vor dem Versuch mehrfach verdünnt und dadurch den Anlass zur Entstehung von Ozon gegeben; die Folge davon war ein Leuchten, resp. Oxydation bei einem höheren Druck, als es bei Abwesenheit von Ozon geschehen würde. Füllt man aber das Versuchsgefäss durch Wasserverdrängung statt durch Auspumpen, so bekommt man ein anderes Bild der Erscheinung.

Füllt man nun in dieser Weise ein mit einem Phosphorstäbchen beschicktes Gefäss mit Sauerstoff, so sättigt sich letzterer mit Phosphordampf, beim Evakuieren verbrennt dieser[1]), wobei ein leuchtender Nebel das Innere des Glases durchzieht, und das dabei entstehende Ozon bringt auch den festen Phosphor zum hellen Leuchten. Daher das plötzliche Aufleuchten desselben.

Benetzt man dagegen das Phosphorstäbchen mit Jodkaliumlösung, so kommt wohl die Erscheinung des leuchtenden Nebels bei demselben Druck wie gewöhnlich zu stande; aber der feste Phosphor kommt hierbei nicht zum Leuchten.

Die Wirkung des Ozons erklärt uns auch, warum die Erscheinung des Leuchtens des Phosphors nicht umkehrbar ist; vergrössert man den Druck des Sauerstoffs, in welchem der Phosphor einmal zum Leuchten gekommen ist, so hört derselbe nicht bei demselben Druck auf zu leuchten, bei dem er aufgeleuchtet hat, sondern bei einem viel höheren; das Leuchten wird immer schwächer, und der Punkt des Aufhörens ist gar nicht scharf zu treffen.

Hat man den Sauerstoff auf einen Druck gebracht, bei dem der Phosphor darin nicht mehr leuchtet, und erniedrigt man nach einiger Zeit den Druck wieder, so kommt der Phosphor bei einem höheren Drucke zum Leuchten, als das erste Mal, und die charakteristische Nebelerscheinung bleibt aus.

Folgender Versuch zeigt uns, wie man die Erscheinung nach Belieben mit derselben Gasmenge wiederholen kann, ohne dass der Leuchtdruck eine Änderung erfährt.

[1]) Ähnliches zeigt ein Gemisch von Phosphorwasserstoff mit Wasserstoff (Labillardière, van't Hoff, van der Staadt).

Am Boden eines Erlenmeyers von 50 ccm Inhalt ist Phosphor durch Schmelzen unter einer 2—3 mm dicken Wasserschicht ausgebreitet worden. Durch den Gummistopfen im Halse ist ein T-Rohr luftdicht eingesetzt, welches erlaubt, mittels eines Dreiwegehahns den Kolbeninhalt entweder mit der Wasserluftpumpe und Manometer oder mit dem Sauerstoffgasometer kommunizieren zu lassen.

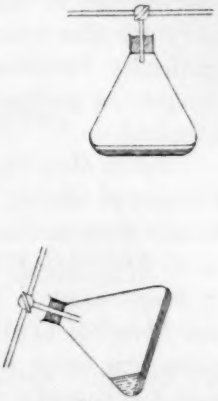


Fig. 13.

Wir stellen nun folgenden Versuch an: Wir evakuieren das Kölbchen und füllen es dann mit reinem Sauerstoff; während dessen ist der Phosphor durch die Wasserschicht abgesperrt. Dann neigen wir das Kölbchen, stellen die Verbindung mit dem Gasometer ab und lassen das Kölbchen mit der Pumpe und dem Manometer kommunizieren. Der Phosphor leuchtet bei Atmosphärendruck nicht (Temp. 20°). Wir pumpen langsam aus — das Leuchten tritt bei 585 mm ein. In demselben Moment stellen wir die Verbindung mit der Pumpe ab und lassen Sauerstoff aus dem Gasometer herein, bis der Atmosphärendruck erreicht ist. Das Leuchten hört nicht auf, oder es zeigt sich zeitweise, um wieder zu verschwinden; vergrössern wir den Druck, so hört das Leuchten auf, aber der Phosphor fängt jetzt beim Auspumpen bei einem viel höheren Druck an zu leuchten; das charakteristische Phänomen des plötzlichen Aufleuchtens zeigt sich überhaupt nicht mehr. Bringt man aber den Kolben wieder in aufrechte Stellung, so dass der Phosphor ausser Berührung mit Sauerstoff ist, und überlässt ihn einige Minuten sich selbst, pumpt dann bei geneigter Lage des Kölbchens den Sauerstoff wieder aus, so zeigt sich das Leuchten wie zuerst bei 585 mm.

Hier spielt der Gummi offenbar die Rolle des Ozonfängers; in dem durch den Stopfen des Ozons beraubten Sauerstoff fängt der Phosphor bei normalem Leuchtdruck an zu leuchten.

Es kann nun die Frage aufgeworfen werden, ob nicht auch bei der katalytischen Wirkung der Gase Ozon in Frage kommt. In der That ist diese Frage von Schönbein[1]) aufgestellt und im bejahenden Sinne beantwortet worden. Schönbein sprach die Meinung aus, dass die Stoffe, welche das Leuchten des Phosphors in Luft hindern, dadurch wirken, dass sie sich mit dem Ozon verbinden oder dasselbe zerstören. Auf welche Weise die Anwesenheit des Stickstoffes oder der Kohlensäure im Sauerstoff die Ozonbildung veranlasst, konnte er nicht erklären.

[1]) Journal f. prakt. Chemie **36**, 247. 379.

Eine Stütze fand die Ansicht von Schönbein darin, dass Ozon wirklich z. B. bei gewöhnlicher Temperatur wenig auf Methan einwirkt, und dieses Gas erweist sich auch für die Phosphoroxydation nicht hinderlich; Äthylen, Benzol u. a. der untersuchten Stoffe werden aber durch Ozon sofort oxydiert. Am stärksten scheint Terpentinöl auf das Phosphorleuchten zu wirken, dessen Absorptionsfähigkeit für Ozon bekannt ist[1]). Ob aber zwischen diesen beiden Eigenschaften wirklich ein durchgreifender Parallelismus besteht, darüber sind wir heute wegen des Mangels an genügend umfangreichem Material noch nicht im stande zu entscheiden.

Spielt aber Ozon, wie aus seinem Verhalten gegen Phosphor hervorzugehen scheint, wirklich bei der Oxydation desselben die Rolle des Katalysators, so handelt es sich dabei offenbar um eine ziemlich komplizierte Erscheinung: denn 1. wird Ozon bei der Oxydation selbst gebildet, 2. beschleunigt es selbst die Oxydation, 3. wirkt es aber selbst auf den Phosphor oxydierend. Ich habe versucht, durch Geschwindigkeitsmessungen einige Klarheit über diese Erscheinungen zu gewinnen; doch sind die Versuche noch zu wenig fortgeschritten, als dass ich ihre Ergebnisse hier mitteilen dürfte. Sie sollen den Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen über diesen Gegenstand bilden.

Diese Arbeit ist auf Veranlassung und unter Leitung von Professor Ostwald im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, sowie den beiden Herren Assistenten, Dr. Bredig und Dr. Luther für ihren Beistand bei der Ausführung der Arbeit hier zu danken.

---

[1]) Ob dabei eine Lösung oder eine chemische Verbindung entsteht, ist allerdings noch nicht bekannt.

Spektrochemie des Stickstoffs. VII[1]).

Von

J. W. Brühl.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, in gelöstem Zustande.

Inhalt:

Einleitung. — I. Nitrosokohlenwasserstoffe. — II. Phenylhydroxylamin. — III. Diazobenzolsauerstoffäther. — IV. Karbäthoxylnitramid (Nitrourethan). — V. Diazobenzolsäuren (Alphylnitramine). — VI. Derivate des Benzylnitramins und des Benzylisonitramins. — Zusammenfassung.

Einleitung.

Infolge des noch immer nicht genügend bekannten Einflusses der verschiedenen Lösungsmittel auf die gelösten Substanzen sind die Schlüsse, welche man aus dem spektrometrischen Verhalten in Lösungen untersuchter Körper ziehen kann, namentlich wenn Medium und Gelöstes von sehr heterogener Natur sind, mit grösserer Unsicherheit behaftet, als dies bei homogen flüssigem oder gasförmigem Zustand der Fall ist. Immerhin erhält man nützliche Aufschlüsse auch aus den optischen Eigenschaften der Stoffe in Lösungen, und dies um so eher, wenn es sich um die Konstitution isomerer oder analoger Körper handelt, zumal wenn diese in gleichen oder ähnlichen Solventien auflösbar sind. Es soll dies im folgenden bei verschiedenen Stickstoffsauerstoffverbindungen nachgewiesen werden.

Während die in den fünf ersten Abschnitten der vorliegenden Arbeit behandelten Fragen von verhältnismässig einfacher Art sind, beschäftigt sich der sechste Abschnitt mit Untersuchungen, welche ganz ausserordentliche Schwierigkeiten bieten. Es ist nicht beim ersten Versuche gelungen, sich eine bestimmte Vorstellung von dem verwickelten Sachverhalt zu bilden, und ob die schliesslich gewonnene brauchbar und produktiv sein wird, kann erst die Zukunft lehren. Ich möchte aber gleich in der Einleitung den Leser darauf vorbereiten, dass dieser, allgemeineren Interesses nicht entbehrende Gegenstand, obwohl ich nach

[1]) I.—IV. Abhandlung: Diese Zeitschr. **16**, 193. 226. 497. 512 (1895); V. Abhandl.: diese Zeitschr. **22**, 373 (1897); VI. Abhandl.: diese Zeitschr. **25**, 577 (1898).

möglichster Klarheit der Darstellung gestrebt habe, nicht ohne einige Bemühung zu erfassen sein wird, und dass eine genaue Kenntnis meiner vorhergegangenen Abhandlung zum Verständnis der vorliegenden, und namentlich ihres VI. Abschnittes, unumgängliche Vorbedingung ist.

I. Nitrosokohlenwasserstoffe.

Die Nitrosogruppe $N{=}O$ zeigt, wie in der VI. Abhandlung nachgewiesen wurde, in den Nitrosalkylaminen, also in Verbindung mit dem Komplex R_2N, spektrische Konstanten, welche merklich verschieden sind von denjenigen, die dem Radikal $N{=}O$ in den Alkylnitriten zukommen, in denen es mit Alkoholresten RO vereinigt ist. Es wäre von besonderem Interesse gewesen, festzustellen, ob die Verkettung der Nitrosogruppe mit Kohlenstoff, anstatt mit Stickstoff oder mit Sauerstoff, eine wesentliche Veränderung des optischen Verhaltens zur Folge hat. An homogenen flüssigen Körpern konnte diese Frage, mangels flüssiger Nitrosoparaffine oder Nitrosoalphyle, nicht geprüft werden. Aber auch von festen Verbindungen dieser Gattungen stand mir nur je ein Vertreter zur Verfügung. Dies unzureichende Beobachtungsmaterial konnte um so weniger zu entscheidenden Resultaten führen, als das einzige vorliegende Nitrosoparaffin, das Tetramethyläthylennitrosochlorid, eine zersetzliche Substanz ist und daher eine völlige Garantie der Reinheit nicht bietet. Ausserdem ergiebt sich bei den am Kohlenstoff nitrosierten Verbindungen noch eine andere Schwierigkeit, darin bestehend, dass alle solche Substanzen im gelösten wie im geschmolzenen Zustand tief grün oder blau gefärbt sind, während sie im festen Zustand in der Regel (nicht immer) farblos sind. Hierdurch wird es einerseits zweifelhaft, ob derartige Stoffe im festen und im flüssigen Zustande die nämliche Konstitution besitzen, andererseits wird die Bestimmung der Molekularrefraktion $\mathfrak{M}_a$ und $\mathfrak{M}_{Na}$, für rotes und gelbes Licht, wegen der Absorption erschwert oder ganz verhindert und die Feststellung der Dispersion, welche zu kennen unter Umständen von grosser konstitutiver Bedeutung ist, unmöglich gemacht. Aus allen diesen Gründen kann also den folgenden Versuchen nur die Bedeutung einer vorläufigen Orientierung beigelegt werden.

1. Nitrosobenzol, $C_6H_5NO =$ oder ?

Es wurden drei Lösungen dieses in festem Zustande farblosen Körpers untersucht. Eine alkoholische übersättigte, welche wegen

leicht erfolgender Krystallabscheidung vielleicht nicht ganz genaue Resultate ergeben haben mag, war ungeachtet ihrer grossen Konzentration (53·10 %) nur verhältnismässig hellgrün gefärbt und absorbierte keine anderen als die roten Lichtstrahlen. Ferner wurden zwei Lösungen in Benzol gemessen, welche, obwohl weit verdünnter, doch viel tiefer gefärbt waren, und von denen die eine (21·83 %) überhaupt keine anderen als grüne Strahlen (Tl und H_β) hindurchliess. Es wurden folgende Molekularrefraktionen beobachtet:

	% gelöste Substanz	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_{Tl}$	$\mathfrak{M}_\beta$	$\mathfrak{M}_\gamma$
Alkohollösung	53·104	29·81 [1])	30·01	—	—	30·98
Benzollösung	21·831	—	—	32·13	32·78	—
„	12·079	31·03 [1])	31·55	32·16	32·79	34·12

Die beiden Benzollösungen ergaben, wie ersichtlich, ausgezeichnet übereinstimmende Zahlen, ungeachtet der grossen Verschiedenheit in der Konzentration. Stark abweichende Werte zeigt dagegen die Lösung in Alkohol. Während sonst aromatische Verbindungen, in aromatischen Solventien gelöst, niedrigere Refraktionswerte aufzuweisen pflegen, als Lösungen in Alkohol und anderen aliphatischen Medien [2]), zeigt sich hier merkwürdigerweise das Gegenteil. Eine Möglichkeit der Erklärung dieses Umstandes ergiebt sich aus dem folgenden.

Berechnet man die spektrischen Äquivalente des Komplexes NO im Nitrosobenzol, indem man die erste der obigen Konstitutionsformeln zu Grunde legt und also von der beobachteten Molekularrefraktion die Äquivalente von $C_6H_5/=_3$ abzieht, so ergeben sich für die Gruppe NO die Werte:

	% gelöste Substanz	$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$
Alkohollösung	53·104	4·60 [1])	4·63
Benzollösung	12·079	5·82	6·17

Bei den Nitrosoaminen und den Alkylnitriten war für den Komplex NO beobachtet worden:

	$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$
Dialkylnitrosamine, Mittel	5·33	5·37
Nitrosomethylanilin	5·50	5·55
Alkylnitrite, Mittel	5·86	5·91

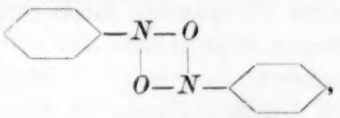
Betrachten wir, wie es wahrscheinlich ist, die aus den benzolischen Lösungen abgeleiteten Molekularrefraktionen des Nitrosobenzols als die vertrauenswürdigsten, den Konstanten des homogenen, verflüssigten Körpers sich am meisten nähernden, so ergiebt sich, dass die aus diesen Lösungen ermittelten Äquivalente der Nitrosogruppe mit denjenigen

[1]) extrapoliert.

[2]) J. W. Brühl, diese Zeitschr. **21**, 393 ff. (1896).

recht gut übereinstimmen, welche für diesen Komplex in den Alkylnitriten gefunden wurden.

Die grosse Verschiedenheit in den Konstanten der Gruppe *NO* des Nitrosobenzols in benzolischen und in alkoholischen Lösungen könnte möglicherweise zum Teil daher rühren, dass die alkoholische und konzentriertere Lösung Doppelmolekeln enthält, etwa von der Form



worauf auch die nur hellgrüne Färbung der Lösung hindeutet. Die verdünnteren, benzolischen Lösungen, die monomolekulare Verbindung —*N*=*O* enthaltend, würden dann grössere Konstanten für den Komplex *NO* liefern müssen, als die zum Teil bimolekulare Substanz in alkoholischer Lösung, was denn auch thatsächlich der Fall ist. Die Färbung der Nitrosoverbindungen würde dann nur den monomolekularen, nicht den bimolekularen Körpern zukommen[1]). Es scheint also hiernach, als wenn der Alkohol die Spaltung der Bisnitrosoverbindungen in monomolekulare Nitrosoverbindungen weniger leicht bewirkt als das Benzol. Da es sich hier um keine physikalische, sondern um eine chemische Reaktion handelt, so ist darin, dass der Alkohol im vorliegenden Falle minder zersplitternd einwirkt, als das Benzol, welches gegenüber physikalisch komplexen Gebilden das schwächere Dissociationsmittel darstellt, kein Widerspruch zu finden.

Würde man dem Nitrosobenzol die weniger wahrscheinliche zweite der obigen Strukturformeln beilegen, so wären natürlich für die anders konstituierte, mit Kohlenstoff dreifach gebundene Isonitrosogruppe $\equiv N-O-$ um das Inkrement der Äthylenbindung zu erhöhende Refraktionswerte einzusetzen.

2. Tetramethyläthylennitrosochlorid, $C_2(CH_3)_4ClNO$.

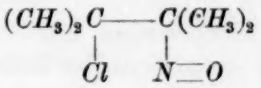
Dieser leicht veränderliche Körper ist, was sehr bemerkenswert, auch im krystallisierten Zustande, wie in Lösungen, tiefblau gefärbt. Die zu den Bestimmungen hergestellten Lösungen in Alkohol absorbierten die roten und gelben Lichtstrahlen so vollkommen, dass die Molekularrefraktion nur für grünes, blaues und violettes Licht gemessen werden konnte. Es wurden folgende Werte erhalten:

[1]) Die neulich von Piloty (Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 456. 1898) veröffentlichten interessanten Versuche über die Molekulargrösse der Nitrosoverbindungen stehen in vollkommener Übereinstimmung mit den obigen, schon vor mehreren Jahren festgestellten Befunden.

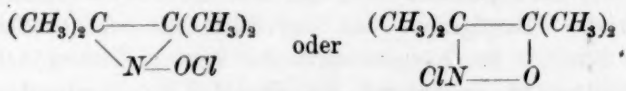
	% gelöste Substanz	$\mathfrak{M}_{Tl}$	$\mathfrak{M}_{H\beta}$	$\mathfrak{M}_{H\gamma}$
Alkohollösung	23·748	37·82	37·97	38·33
„	19·325	—	38·32	38·73

Das Refraktionsäquivalent der Gruppe *NO* für rotes Licht, r_α, und für gelbes, r_{Na}, lässt sich aus den vorstehenden, für andere Wellenlängen abgeleiteten Zahlen natürlich nicht genau bestimmen. Berechnet man den Refraktionswert des Komplexes $C_6H_{12}Cl$ für Natriumlicht und subtrahiert denselben von der Molekularrefraktion für Thalliumlicht, so ergiebt sich für *NO* das Äquivalent 4·20. Der so erhaltene Wert ist selbstverständlich nur ein maximaler. Aber obwohl notwendig zu gross, erweist er sich doch viel kleiner, als die beim Nitrosobenzol gefundenen Äquivalente der Nitrosogruppe. Das wirkliche Refraktionsäquivalent dieses Komplexes im Tetramethyläthylennitrosochlorid dürfte für Natriumlicht auf etwa $r_{Na} = 4{\cdot}0$ zu schätzen sein, während sich bei dem Nitrosobenzol, je nach dem Lösungsmittel, 4·6 und 6·2 ergeben hatte, von welchen Zahlen die letztere, wie schon erörtert, die vertrauenswürdigere ist.

Diese grosse Verschiedenheit in dem optischen Verhalten beider Körper könnte möglicherweise zum Teil von der Verschiedenheit ihrer Nitrosogruppen herrühren, und zwar derart, dass in dem Tetramethyläthylennitrosochlorid, welches ein viel niedrigeres Refraktionsäquivalent für den Nitrosokomplex ergab, anstatt einer sogenannten Doppelbindung $N{=}O$ ein Ringschluss vorhanden wäre[1]). An Stelle der angenommenen Struktur:



würde also vielleicht eine der folgenden Konstitutionsformeln:



als bezeichnender gelten können. Mit einer solchen Auffassung würden auch die chemischen Eigenschaften übereinstimmen. Denn der fragliche Körper wird durch Alkalien, Ammoniak, ja sogar schon durch Wasser unter Salzsäurebildung zerlegt, aus Jodkalium wird in der Kälte Jod abgeschieden, mit Silbernitrat das Chlor herausgefällt, während anderer-

[1]) Der optische Unterschied wird zum anderen Teile auch daher rühren, dass im Nitrosobenzol mit dem Nitrosokomplex der Benzolrest direkt verkettet ist. Dieser Umstand genügt aber allein nicht zur Erklärung der sehr bedeutenden optischen Differenz.

seits die Liebermannsche Nitrosoreaktion ausbleibt[1]). Auch die Synthese aus Tetramethyläthylen und Nitrosylchlorid wäre mit jener Anschauung vereinbar. Von Bedeutung ist ferner der Umstand, dass die genannte Verbindung auch im festen Zustand blau gefärbt ist, während das Nitrosobenzol und andere Nitrosokohlenwasserstoffe nur im verflüssigten Zustande eine Färbung zeigen.

II. β-Phenylhydroxylamin.

Für diesen Körper könnte ausser der üblichen Konstitutionsformel $C_6H_5NH.OH$ noch etwa die Formel $C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{N}H_2$ in Frage kommen. Die Substanz wurde in 29·907-prozentiger alkoholischer Lösung untersucht.

Zieht man, unter Zugrundelegung des ersteren Strukturschemas, von den beobachteten Molekularkonstanten die spektrischen Äquivalente der mit dem Stickstoff verbundenen Reste $C_6H_5/=_3 + H + OH$ ab, so ergiebt sich für das Stickstoffatom:

	$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
$_{Bz}N<^{H}_{OH}$	3·22	3·43	0·53

Im Hydroxylamin selbst und seinem β-Methylderivat waren früher[2]) für den Stickstoff die Werte:

$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
2·33	2·49	0·07

gefunden worden. Die Abweichungen sind recht beträchtlich, und die Ursache des erheblichen Anwachsens der Zahlen beim Phenylhydroxylamin kann dreierlei Art sein. Sie ist entweder zurückzuführen auf den Einfluss des Lösungsmittels oder auf den Einfluss der direkten Nachbarschaft der Phenylgruppe und des Stickstoffs oder endlich darauf, dass die Struktur des Körpers nicht der ersten, sondern der zweiten Formel entspricht, in welcher das Stickstoffatom fünfwertig und in doppelter Bindung mit Sauerstoff auftritt. Die Beobachtungen gestatten keine ganz sichere Entscheidung. Da jedoch die alkoholischen Lösungen aromatischer Körper meist etwas zu grosse spektrische Werte ergeben, und da ferner das Anilin und seine Kernhomologen für den Stickstoff stets Atomrefraktionen liefern, die etwa um eine Einheit grösser sind, als die Atomrefraktionen der aliphatischen Amine[3]), so sprechen die

[1]) Joh. Thiele, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 456 (1894).
[2]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2519 (1893).
[3]) J. W. Brühl, diese Zeitschr. **16**, 505 (1895).

obigen Befunde dafür, dass bei dem β-Phenylhydroxylamin die nämlichen Einflüsse wirksam sind, und hiernach gewinnt also die gebräuchliche erste Strukturformel des Körpers gegenüber der anderen mit fünfwertigem Stickstoff an Wahrscheinlichkeit.

III. Diazobenzolsauerstoffäther.

Zu den Versuchen wurde, wegen der grösseren Beständigkeit, ein nitrierter Abkömmling benutzt, nämlich der *p*-Nitrodiazobenzolmethyläther, $NO_2.C_6H_4.N_2OCH_3$. Dieser nach v. Pechmanns Vorschrift[1]) aus dem Silbersalz des Iso-*p*-Nitrodiazobenzols mit Jodmethyl von Herrn Bamberger für mich dargestellte Körper wurde in fünferlei Lösungen untersucht, sämtlich von braunroter Färbung und daher von unbestimmbarer Dispersion.

Die Refraktionswerte der Gruppen N_2 und N_2O in diesem Körper wurden ermittelt, indem von den Molekularfraktionen die spektrischen Äquivalente der Reste $NO_2.C_6H_4.OCH_3|=_3$, resp. $NO_2.C_6H_4.CH_3|=_3$ abgezogen wurden. Auf diese Weise ergaben die verschiedenen Lösungen folgende Zahlen:

		Für N_2		Für N_2O	
	% Gelöste Substanz	r_α	r_{Na}	r_α	r_{Na}
Benzollösung	18·987	8·641	8·910	10·176	10·475
„	7·929	8·481	8·790	10·016	10·355
Schwefelkohlenstofflösung	3·256	7·661	8·010	9·196	9·575
Acetonlösung	24·505	9·911	10·320	11·446	11·885
„	9·552	10·181	10·470	11·716	12·035
	Mittelwerte für N_2:	8·98	9·30	N_2O: 10·51	10·87

Wie ersichtlich, liefern die verschiedenen Lösungen recht abweichende, aber fast nur von der Art des Mediums, sehr wenig von der Konzentration beeinflusste Werte. Der am stärksten dispergierende Schwefelkohlenstoff giebt die niedrigsten, das am schwächsten dispergierende Aceton die höchsten Zahlen, das Benzol, dessen Dispersion in der Mitte liegt, liefert auch die mittleren Konstanten — alles in Übereinstimmung mit den schon citierten Erfahrungen über den Einfluss der Lösungsmittel auf das spektrische Verhalten der gelösten Substanzen.

Die wahren Refraktionsäquivalente der Gruppe N_2 oder N_2O im homogenen *p*-Nitrodiazobenzolmethyläther lassen sich somit aus vorstehenden Beobachtungen mit Genauigkeit nicht ableiten. Man wird aber die Mittel aus allen Bestimmungen als Näherungswerte betrachten dürfen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 672 (1894).

Vergleicht man die obigen Mittelwerte für N_2 mit denjenigen, welche dieser Gruppe in den Hydrazinen (VI. Abh. S. 595) zukommen, so zeigt sich, dass bei den letzteren in allen Fällen die Zahlen viel kleiner sind. Selbst die höchsten Refraktionsäquivalente, welche bei Hydrazinen beobachtet wurden, nämlich die des as. Phenylmethylhydrazins, sind noch weit niedriger, als die geringsten Werte, welche die Lösungen des hier erörterten Körpers lieferten:

	Für N_2	
	r_α	r_{Na}
as. Phenylmethylhydrazin	5·77	6·09
p-Nitrodiazobenzolmethyläther (CS_2-Lösung)	7·66	8·01

Hieraus ergiebt sich, dass im vorliegenden Körper einfach gebundene Stickstoffatome, $N—N$, wie in den Hydrazinen, nicht vorhanden sind.

Die für N_2O abgeleiteten Werte sind bei dem Diazoäther auch viel grösser als bei den aliphatischen Nitrosaminen und beim Nitrosomethylanilin, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Für N_2O		
	r_α	r_{Na}	
aliphat. Nitrosamine (Mittelwerte)	7·93	8·06	(VI. Abhandl. S. 593)
Nitrosomethylanilin	8·81	9·11	(VI. Abhandl. S. 593)
β-Nitrodiazobenzolmethyläther (Mittelwerte)	10·51	10·87	

Hieraus folgt also, dass in dem Diazoäther auch ebensowenig der in den Nitrosaminen enthaltene Komplex $N—N{=}O$ vorhanden sein kann.

Die sowohl für die Gruppe N_2 wie N_2O gefundenen hohen Werte deuten mit Bestimmtheit darauf hin, dass eine sogen. mehrfache Bindung zwischen den Stickstoffatomen des Diazoäthers vorliegt. Formeln wie $NO_2.C_6H_4.N{=}N.CH_3$ oder $NO_2.C_6H_4.N—N{=}O$ sind also ausgeschlossen, und dies wird auch durch die chemischen Eigenschaften des Körpers, welcher sich mit Sicherheit als Sauerstoffäther erwiesen hat, bestätigt. Nehmen wir aber vor der Hand auf das chemische Verhalten keine Rücksicht, so bleibt noch die Frage offen, ob dieser Körper dem von mir[1]) den normalen Diazotaten zugeschriebenen Typus $\begin{matrix}\text{Alph.}\\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!N{=}N\!<\!O$ oder dem für die Isoderivate befürworteten Alph. $N{=}N.OCH_3$ angehört, oder ob er zu den Diazoniumverbindungen Alph. $\begin{matrix}N{=}N\\ \dot{O}CH_3\end{matrix}$ zu rechnen ist.

Die für den Komplex N_2 beobachteten Mittelwerte bei dem vorliegenden *p*-Nitrodiazobenzolmethyläther, nämlich:

[1]) VI. Abhandlung, Seite 606 u. 627.

$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$
8·98	9·30

sind nun in bemerkenswert naher Übereinstimmung mit den beim Diazoessigester für N_2 gefundenen Zahlen:

$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$
8·41	8·43 (VI. Abhandl. S. 597)

Die aromatische Verbindung zeigt wie immer etwas höhere Werte. Hierdurch wird also bei beiden Körpern eine analoge Bindungsweise der Stickstoffatome wahrscheinlich, d. h. für den vorliegenden Äther der Typus der Isodiazotate, Alph. $N{=}N.OCH_3$, bestätigt.

Diese Wahrscheinlichkeit wird fast zur Gewissheit, wenn wir die optischen Äquivalente des Stickstoffpaares in dem genannten Äther vergleichen mit denjenigen im Phenylhydrazin, in welchem die Atomfolge die nämliche und ferner auch eine Phenylgruppe an eines der Stickstoffatome gebunden ist:

	Für N_2	
	$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$
p-Nitrodiazobenzolmethylat, $\langle{}^{O}_{O}\rangle N.C_6H_4.N{=}N.OCH_3$	8·98	9·30
Phenylhydrazin, $C_6H_5.NH{-}NH_2$	5·19	5·48 (VI. Abhandl. S. 595)
Differenz Δ^N	3·79	3·82

während früher bei homogen flüssigen Verbindungen das Inkrement der Diazobindung in der Gruppe $N{=}N$ bestimmt worden ist zu:

Δ^N	3·38	3·13

Die Übereinstimmung ist, wenn man in Betracht zieht, dass es sich hier um aus Lösungen abgeleitete Mittelwerte handelt, eine genügende. Da nun der Typus der normalen Diazotate, $\begin{matrix}\text{Alph.}\\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!N{=}N$ (O), wegen der Gegenwart eines fünfwertigen Stickstoffatoms, höhere optische Werte erwarten liesse, und um so mehr der Diazoniumtypus Alph. $\underset{\dot{O}CH_3}{N{\equiv}N}$, so darf man den vorliegenden, aus chemischen Umsetzungen als Sauerstoffäther erkannten Körper, nach dem ganzen optischen Verhalten der Reihe der Isodiazotate zurechnen und ihm die Struktur:

$$NO_2.C_6H_4.N{=}N.OCH_3$$

erteilen.

IV. Carbäthoxylnitramid (Nitrourethan).

In der VI. Abhandlung ist nachgewiesen worden, dass der Sättigungszustand des Komplexes N_2O_2 in den primären Nitraminen RHN_2O_2,

in den sekundären Nitraminen $R_2N_2O_2$ und in den Nitroalkylurethanen $\begin{matrix} R \\ R'O.CO \end{matrix}\!\!>\!N_2O_2$ der nämliche ist. Dies ergab sich aus der sehr annähernden Gleichheit sämtlicher spektrischer Konstanten, sowohl für den Komplex N_2O_2, als auch für die Nitrogruppe NO_2.

Es war nun interessant, auch das Verhalten von primären *Nitramiden* $AcHN_2O_2$ zu untersuchen, d. h. von Verbindungen, welche zum Unterschiede von primären Nitraminen ein Acyl anstatt eines Alkyls enthalten. Denn es war zu erwarten, dass das wanderungsfähige Imidwasserstoffatom durch die Gegenwart des bekanntlich enolisierenden Acyls zum tautomeren Ortswechsel und zur Hydroxylbildung veranlasst werden möchte — falls überhaupt bei den Nitraminen die Neigung zu derartigen Umsetzungen vorhanden sein sollte. Der einzige Körper dieser Beschaffenheit, welcher mir zur Verfügung stand, war das Nitrourethan von Joh. Thiele $(C_2H_5O.CO)HN_2O_2$, mit der allerdings nur schwach negativen, aber immerhin die Tautomerisation begünstigenden Karbäthoxylgruppe[1]).

Die fragliche Substanz wurde in sehr konzentrierter alkoholischer Lösung (von 49·587 %) untersucht, und es ist hier hervorzuheben, dass erfahrungsgemäss bei aliphatischen Verbindungen ein spezifischer spektrischer Einfluss alkoholischer Solventien nicht bemerkbar ist.

Die optischen Äquivalente des Komplexes N_2O_2 ergeben sich im vorliegenden Falle, wenn von der beobachteten Molekularrefraktion und -dispersion der Verbindung $(C_2H_5O.C{=}O)HN_2O_2$ die Werte des Restes $C_2H_5O.C{=}O+H$, welche mittels der atomaren Konstanten zu berechnen sind, abgezogen werden. In der nämlichen Weise sind auch die entsprechenden Werte für den Komplex NO_2 abzuleiten, indem man, mangels von Beobachtungen für das zugehörige Urethan, das Äquivalent des Restes $C_2H_5O.CO.NH$ mittels der atomaren Konstanten berechnet[2]).

In der erwähnten Weise abgeleitet, ergeben sich nun für die Gruppen N_2O_2 und NO_2 des Nitrourethans folgende spektrischen Äquivalente:

---

[1]) Studien über Tautomerie von J. W. Brühl, Journ. f. prakt. Chemie **50**, 119 (1894).

[2]) Für den Stickstoff müssen hier die bei primären Aminen geltenden Mittelwerte eingeführt werden, weil die bei primären Amiden gültigen, die eigentlich in dem vorliegenden Falle zu benutzen wären, zur Zeit noch unbekannt sind. Da indessen die Stickstoffkonstanten von Aminen und Amiden gleicher Ordnung sich immer nur sehr wenig voneinander unterscheiden (VI. Abhandlung, Seite 587), so kann der durch Vernachlässigung dieses Unterschieds entstehende Fehler jedenfalls nur ganz unerheblich sein.

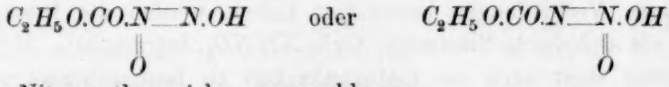
	r_a	r_{Na}	$r_\gamma - r_a$
für N_2O_2	9·924	10·021	0·599
für NO_2	7·613	7·575	0·525

Als Generalmittel bei den Alkylnitraminen, Dialkylnitraminen und Alkylnitrourethanen war in der VI. Abhandlung, Seite 584 und 590 gefunden worden:

	r_a	r_{Na}	$r_\gamma - r_a$
für N_2O_2	9·809	9·935	0·625
für NO_2	7·465	7·511	0·523

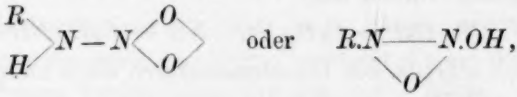
Die Übereinstimmung ist ersichtlich in allen Fällen eine so ausgezeichnete, dass an dem gleichen Sättigungszustande der Komplexe N_2O_2 oder NO_2 in dem Nitrourethan einerseits und in den Alkylnitrourethanen und Alkylnitraminen andererseits gar nicht gezweifelt werden kann.

Eine diazoartige Struktur mit mehrfachen Bindungen zwischen den Stickstoffatomen konnte nun für die Alkylnitramine und Alkylnitrourethane bestimmt widerlegt werden (VI. Abhandl. S. 613ff.) und demnach sind auch Konstitutionsformeln wie:

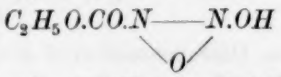


für das Nitrourethan sicher ausgeschlossen.

Den primären Alkylnitraminen darf aber, wie am angeführten Orte dargelegt wurde, ebensowenig die Struktur:

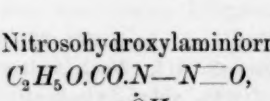


welche Formeln optisch gleichwertig wären, zugeschrieben werden, und demzufolge ist auch die Hydroxylform:



für das Nitrourethan, welche von Hantzsch[1]) befürwortet wird, unannehmbar.

Es bliebe noch die Nitrosohydroxylaminform:



welche man aber nicht zu berücksichtigen braucht, da die Eigenschaften wie die Synthese[2]):

---

[1]) Lieb. Ann. **292**, 340 (1896).

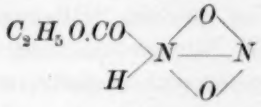
[2]) Joh. Thiele und A. Lachmann, loc. cit. **288**, 285ff. (1895).

$$C_2H_5O.CO.NH_2 + HNO_3 = H_2O + C_2H_5O.CO.NH(NO_2)$$
Nitrourethan

$$C_2H_5O.CO.NAg(NO_2) + CH_3J = AgJ + C_2H_5O.CO.N(CH_3)(NO)_2$$
Methylnitrourethan von Franchimont

entschieden gegen diese Auffassung sprechen.

Da keinerlei optisches Anzeichen für die tautomere Umwandlung des karbäthoxylierten Nitramids (Nitrourethans) in eine Hydroxylform vorliegt, so darf vor der Hand der als wahrscheinlichst erkannte Typus der Nitramine und Nitramide auch auf das karbäthoxylierte Nitramid:



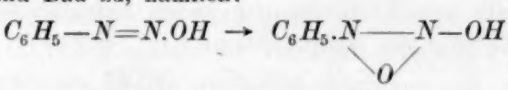
und bis auf weiteres auch auf das Nitramid selbst übertragen werden.

V. Diazobenzolsäuren (Alphylnitramine).

Von Bamberger und der Mehrzahl der Chemiker, welche sich mit diesen Verbindungen beschäftigt haben, werden die Diazobenzolsäuren als alphylierte Nitramine, Alph. $NH.NO_2$, betrachtet[1]). Mit dieser Auffassung steht auch die Reduzierbarkeit zu Isodiazobenzol und die Bildung aus Diazobenzol resp. Isodiazobenzol in Übereinstimmung, bei welchem Oxydationsvorgang Phenylnitrosamin als tautomere Zwischenstufe angenommen worden ist:

$$C_6H_5.N{=}N{-}OH \rightarrow C_6H_5.NH{-}NO \rightarrow C_6H_5.NH{-}NO_2$$ [2]).

Hantzsch schreibt den Diazobenzolsäuren einen anderen Bildungsmechanismus und Bau zu, nämlich:

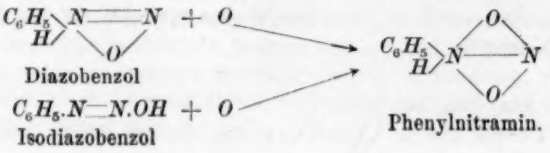


Ferner könnten den Diazobenzolsäuren diazoniumartige Strukturen zukommen, falls das Diazobenzol selbst dieser Kategorie zugehören

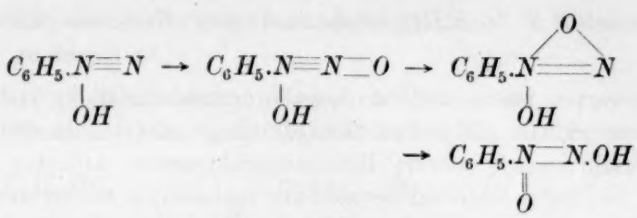
---

[1]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2602 (1894).

[2]) E. Bamberger, loc. cit. 914. Nach meiner Auffassung ist der Prozess in folgender Weise zu formulieren, wobei Zwischenstufen nicht ausgeschlossen sind:



würde:



Durch die Gefälligkeit des Herrn Bamberger habe ich fünf Verbindungen dieser Reihe untersuchen können, nämlich die Diazobenzolsäure selbst, ihr *p*-Bromsubstitutionsprodukt und ihr *o*-, *m*- und *p*-Nitrosubstitutionsprodukt. Alle diese Körper wurden in alkoholischen Lösungen gemessen, welche chromrot gefärbt waren und die Dispersion nicht zu bestimmen gestatteten.

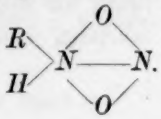
Zieht man von den Molekularrefraktionen dieser Verbindungen die spektrischen Äquivalente des mit der Gruppe N_2O_2 vereinigten Restes ab, also bei der Diazobenzolsäure selbst, $(C_6H_5)HN_2O_2$, das Äquivalent von $C_6H_5{=}_3 + H$, so ergeben sich für den Komplex N_2O_2 folgende Werte:

		r_α	r_{Na}
Diazobenzolsäure	$(C_6H_5.H)N_2O_2$	11·184	11·517
p-Bromdiazobenzolsäure	$(BrC_6H_4.H)N_2O_2$	12·014	12·401
o-Nitrodiazobenzolsäure	$(NO_2.C_6H_4.H)N_2O_2$	11·157	11·358
m-Nitrodiazobenzolsäure	$(NO_2.C_6H_4.H)N_2O_2$	11·897	12·188
	Mittel für N_2O_2	11·563	11·866
p-Nitrodiazobenzolsäure	$(NO_2.C_6H_4.H)N_2O_2$	14·117	14·678

Wie ersichtlich, zeigen die vier ersten Körper eine für Lösungen leidliche Übereinstimmung der Werte, während die bei der *p*-Nitroverbindung erhaltenen Zahlen ganz aus der Reihe fallen. Eine sichere Erklärung für diesen Umstand vermag ich zur Zeit nicht zu geben.

Bei den aliphatischen Nitraminen waren für die N_2O_2-Gruppe die Werte:

r_α	r_{Na}
9·809	9·935

beobachtet worden. Die Diazobenzolsäuren liefern also durchgehends höhere Konstanten. Bei den vier ersten Körpern sind die Überschüsse nicht zu gross, um durch den Einfluss des alkoholischen Lösungsmittels und durch die Nachbarschaft von Phenyl und Stickstoff erklärt werden zu können (wie bei Phenylhydroxylamin). Es liegt also kein Grund vor, anzunehmen, dass die Gruppe N_2O_2 bei diesen Körpern anders konstituiert sei als bei den aliphatischen Nitraminen: 

Die Formel $R.N\underset{\diagdown O \diagup}{\text{——}}N.OH$ würde niedrigere Werte als die beobachteten erwarten lassen und ist deshalb unwahrscheinlich; insbesondere wird aber jegliche diazoartige Struktur ausgeschlossen, da alsdann nach allen Erfahrungen[1]) enorme Refraktionsinkremente auftreten müssten. Ob der bei der *p*-Nitrodiazobenzolsäure thatsächlich beobachtete ausserordentliche Zuwachs in dieser Weise gedeutet werden darf, ist, da dieser Fall noch vereinzelt dasteht, vor der Hand nicht zu entscheiden.

VI. Derivate des Benzylnitramins und des Benzylisonitramins.

Durch Herrn Hantzsch wurde mir eine Reihe von Abkömmlingen des Benzylnitramins und Benzylisonitramins, zumeist in der Parastellung nitriert, zur Untersuchung übergeben. Diese sämtlich krystallinischen und zum Teil in allen Solventien schwer löslichen Körper wurden so weit möglich in dem gleichen Medium (Essigester) untersucht, einige aber, wegen zu geringer Löslichkeit, in dem optisch nahe stehenden Aceton. Von keinem dieser Körper ist bisher durch Synthese und Umsetzungen die Konstitution mit Sicherheit festgestellt worden, und in allen Fällen ist sie nach dem chemischen Verhalten einer mehrfachen Deutung fähig. Dies bezieht sich insbesondere auf die allen diesen Körpern gemeinsame Gruppe N_2O_2. Aber auch die Stellung der angehängten Radikale ist nicht in allen Fällen sicher, und zwar ist es dann zweifelhaft, ob eine Verkettung mit Stickstoff oder mit Sauerstoff vorliegt. Bei diesen sehr verwickelten Verhältnissen hat auch die physikalische Prüfung keine zweifelfreie Entscheidung bringen können, und dies um so weniger, als man zum Teil in so verdünnten Lösungen operieren musste, dass nicht nur der spezifische Einfluss der Lösungsmittel als solcher, sondern auch derjenige der Konzentration schon recht merklich wird. Immerhin sind einige nützliche Aufschlüsse gewonnen worden, welche zu einer weiteren experimentellen Prüfung anregen.

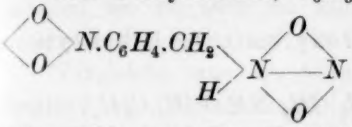
Für die zu besprechenden Verbindungen ist im nachstehenden neben dem charakterisierenden Schmelzpunkt auch die Darstellungsmethode angegeben, da bei der Diskussion der Struktur das physikalische Verhalten, die Synthese und die chemischen Umsetzungen gleichzeitig zu berücksichtigen sind. Unter den möglichen Strukturformeln führe ich hier nur diejenigen an, welche mir zur Zeit als die diskutabelsten erscheinen. Die vorangestellten Zahlen bezeichnen die Nummern,

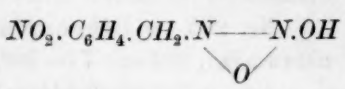
[1]) Vergl. auch im vorstehenden den Abschnitt III.

unter welchen das betreffende Beobachtungsmaterial in meiner V. Abhandlung zu finden ist[1]).

Nr. 219. *p*-Nitrobenzylnitramin, Schmp. 116°.

Aus Benzylurethan, $C_6H_5.CH_2.NH.CO.OC_2H_5$, mit Salpetersäure.

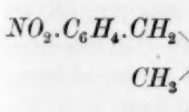

(Brühl),

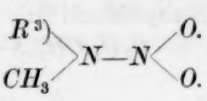


oder: $NO_2.C_6H_4.CH_2.N{=}N.OH$ (Hantzsch).

Nr. 220. (α) *p*-Nitrobenzylmethylnitramin (Nitrobenzylnitramin-*N*-Methyläther), Schmp. 73—74°.

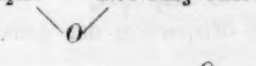
Aus dem Natriumsalz des Nitramins Nr. 219 mit Methyljodid (Hantzsch); aus Methylnitramin, CH_3NH (NO_2), und *p*-Nitrobenzylchlorid mittels methylalkoholischem Kali (Franchimont[2]).

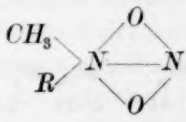

(Brühl),


(Hantzsch).

Nr. 221. (β) *p*-Nitrobenzylmethylnitramin (nach Hantzsch *O*-Äther), Schmp. 115—116°.

Aus dem Silbersalz des Nitramins Nr. 219 mit Methyljodid.




(Brühl).

Nr. 222. (β) *p*-Nitrobenzylisonitraminmethyläther, Schmp. 145—146°:

Aus *p*-Nitrobenzylnitrosohydroxylamin, $NO_2.C_6H_4.CH_2.N(OH)-N{=}O$,

durch Behandeln des Natrium- oder des Silbersalzes mit Methyljodid.

---

[1]) Man vergleiche bezüglich des folgenden die inzwischen erschienene, den gleichen Gegenstand behandelnde Publikation von Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 177 (1898).

[2]) Rec. trav. chim. **14**, 246 (1895).

[3]) $R = NO_2.C_6H_4.CH_2$.

$NO_2.C_6H_4.CH_2.N{=}N.OCH_3$ oder $R.N{-}\!\!<\!\!>{-}N.OCH_3$ (Hantzsch)
$\quad\quad\quad

Der Einfluss der Versuchsfehler ist ersichtlich aus den Bestimmungen Nr. 221 Ia und II, welche sich auf zwei verschiedene, aber wohl gleich reine, krystallisierte Präparate beziehen, und zwar gelöst in dem nämlichen Medium bei gleicher Konzentration. Die Abweichungen sind kaum grösser, als sie auch im homogenen flüssigen Zustande vorkommen, namentlich in Bezug auf die Refraktion.

Vergleicht man die Konstanten bei Nr. 221 Ia und Ib, welche sich auf gleichkonzentrierte Lösungen ein und desselben Präparates, in verschiedenen Medien, beziehen, so zeigt sich der Einfluss der Verschiedenheit der Solventien. Derselbe ist bereits deutlich wahrnehmbar, zumal hinsichtlich der Dispersion, obwohl die beiden Lösungsmittel, Essigester und Aceton, sich optisch sehr nahe stehen. Die Lösung in Essigester liefert durchgehends grössere Konstanten. Man darf daher auch annehmen, dass Nr. 222 etwas höhere Werte geben würde, wenn der Körper in Essigester statt in Aceton gelöst wäre, da der chemische und optische Charakter der gelösten Körper ein ganz ähnlicher ist. Im übrigen ist der nachgewiesene Einfluss der Verschiedenheit der Lösungsmittel nicht gross genug, um die wesentlichen Zahlenbeziehungen verschleiern zu können.

Von erheblicherer Bedeutung ist die Frage, ob und in welcher Art die hier aus Lösungen abgeleiteten Zahlenwerte von der Verdünnung abhängig sind, da die Mehrzahl der Versuche nur in sehr verdünnten Lösungen (ca. 5 %) ausführbar war. Aus Nr. 220, I und II, welche Bestimmungen mit dem nämlichen Präparate angestellt wurden, ergiebt sich, dass bei einer Konzentrationsverminderung von ca. 19 auf ca. 5 % sämtliche Konstanten merklich anwachsen. Hieraus folgt, dass die aus diesen Lösungen abgeleiteten Molekularkonstanten grösser sein müssen als die molekulare Refraktion und Dispersion des unverdünnten, homogen flüssigen Körpers. Da der optische Charakter aller hier besprochenen isomeren Verbindungen ein sehr ähnlicher ist, wie sich aus den vorstehenden Zahlen ergiebt, da ferner überall das gleiche Lösungsmittel (Essigester) oder ein ihm nahestehendes (Aceton) zur Anwendung kam, so darf von vornherein angenommen werden, dass nicht nur bei dem Körper Nr. 220, sondern auch bei allen anderen Körpern die aus den Lösungen ermittelten Molekularrefraktionen und -dispersionen beträchtlich grösser sind als diejenigen Konstanten, welche diesen Verbindungen im ungelösten, verflüssigten Zustande zukommen. Das nämliche gilt natürlich auch für alle aus jenen Lösungskonstanten abgeleiteten Zahlenwerte, z. B. für die des Komplexes N_2O_2.

Ermitteln wir nun in üblicher Weise aus den beobachteten Mole-

kularkonstanten die spektrischen Äquivalente dieser den Nitraminen und Isonitraminen gemeinsamen Gruppe N_2O_2, aus welchen Zahlen sich ein Schluss auf die Konstitution ergiebt. Aus gleich ersichtlichen Gründen genügt es, diese Ermittelung an drei von den neun Beobachtungsreihen auszuführen.

	Werte von N_2O_2		
	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Nr. 219. Nitrobenzylnitramin $(NO_2.C_6H_4.CH_2)HN_2O_2$	10·90	11·10	1·10
Nr. 220 I. α-Nitrobenzylmethylnitramin $(NO_2.C_6H_4.CH_2)(CH_3)N_2O_2$	11·04	11·20	1·14
Nr. 226. β-Dibenzylisonitramin $(C_6H_5.CH_2)_2N_2O_2$	10·99	11·05	1·11
Mittelwerte des Nitraminkomplexes N_2O_2 in homogen flüssigen Nitraminen und Nitramiden	9·81	9·94	0·63

Das vorstehende bestätigt zunächst, dass ebenso wie bei Nr. 220, bei welchem Körper der Einfluss der Verdünnung direkt festgestellt wurde, auch bei den übrigen Lösungen sich durchgehends grössere Konstanten ergeben, als bei den homogen flüssigen Verbindungen für den Komplex N_2O_2 (VI. Abhandlung, Seite 584) gefunden wurden. Da nun das Nitrobenzylnitramin (Nr. 219) ein echtes primäres Nitramin darstellt und das Nitrobenzylmethylnitramin (Nr. 220) ebenso sicher ein sekundäres Nitramin, so folgt daraus, dass die aus Lösungen dieser Körper ermittelten Konstanten des Nitraminkomplexes N_2O_2 den erhöhten Zahlenwert nur dem Einfluss des Lösungsmittels, resp. der Verdünnung zu verdanken haben. Es liegt nicht die geringste Veranlassung vor, die fast absolut gleiche Zahlenerhöhung bei dem sekundären Isonitramin Nr. 226 anderen, etwa konstitutiven Einflüssen zuzuschreiben. Wir sind vielmehr genötigt, zu schliessen, dass hier der Isonitraminkomplex N_2O_2 dem Nitraminkomplex optisch vollkommen äquivalent ist.

Denn aus der Tabelle auf Seite 16 ergiebt sich, dass auch ein anderes Isonitramin, nämlich das β-Nitrobenzylmethylisonitramin, Nr. 222, mit dem isomeren Nitramin, dem α-Nitrobenzylmethylnitramin, in gleich konzentrierter Lösung (Nr. 220 II) annähernd isospektrisch ist. Überhaupt zeigt diese Tabelle, dass sämtliche untersuchten isomeren Nitramine und Isonitramine, wenn man den nachgewiesenen spezifischen Einfluss der Lösungsmittel und denjenigen der Verdünnung, namentlich in Bezug auf die so sensitive Dispersion, in Betracht zieht, als isospektrisch zu gelten haben.

Hieraus und aus der obigen Ableitung der Zahlenwerte von N_2O_2 ergiebt sich aber, dass diesem Komplexe sowohl in dem hier untersuchten primären Nitramin, als auch in allen diesen sekundären Nitr-

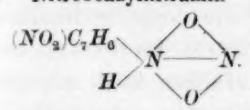
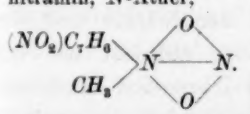
aminen und Isonitraminen im ungelösten flüssigen Zustande annähernd gleiche spektrische Äquivalente zukommen, und zwar die nämlichen, welche sich früher bei den homogen flüssigen Nitraminen ergeben hatten. Man wird danach auch wohl kaum fehlgehen, wenn man für die Gruppe N_2O_2 der *primären* Isonitramine, welche Körper hier nicht zur Untersuchung kamen, das gleiche annimmt. Die Gruppe N_2O_2 wäre also in allen Fällen annähernd isospektrisch.

Nach Feststellung dieser wichtigen Thatsache wollen wir sehen, welche Schlussfolgerungen sich hieraus, mit gleichzeitiger Berücksichtigung von Synthese und Umsetzungen, ergeben.

Nach den bisherigen Erfahrungen wären die Nitramine und Isonitramine in folgender Weise zu klassifizieren.

I. Primäre Nitramine RHN_2O_2.	II. Primäre Isonitramine oder Nitrosohydroxylamine $RN_2O.OH$.
Ia. *N*-Alkyläther oder sekundäre Nitramine $RR'N_2O_2$.	IIa. *O*-Alkyläther, wahre Nitrosohydroxylaminderivate, $RN_2O.OR'$.
Ib. *O*-Alkyläther $RN_2O.OR'$.	IIb. *O*-Alkyläther oder sekundäre Isonitramine $RN_2O.OR'$.

In der Nitraminreihe haben wir alle drei Glieder untersucht, und zwar als nitrobenzylierte Derivate. In der Isonitraminreihe fehlte das primäre Glied, während die alkylierten vorliegen, aber teils als nitrobenzylierte, teils als benzylierte Abkömmlinge. Die folgende Zusammenstellung giebt eine Übersicht der untersuchten und der fehlenden Glieder.

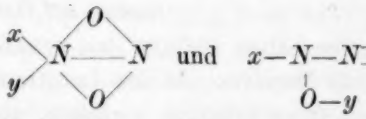
I. Nitrobenzylnitramin	II. ———	———
		
Ia. (α)-Nitrobenzylmethylnitramin, *N*-Äther, 	IIa. ———	(α)-Dibenzylnitrosohydroxylamin, $C_7H_7N{<}^{N=O}_{OC_7H_7}$.
Ib. (β)-Nitrobenzylmethylnitramin, *O*-Äther (?) $(NO_2)C_7H_6 \atop CH_3 (N_2O_2)$.	IIb. (β)-Nitrobenzylmethylisonitramin, $(NO)_2C_7H_6 \atop CH_3 (N_2O_2)$.	(β)-Dibenzylisonitramin, $C_7H_7 \atop C_7H_7 (N_2O_2)$.

Die Konstitution des Nitrobenzylnitramins, I, und des zugehörigen *N*-Äthers Ia ist nach den Ergebnissen meiner Untersuchungen über die Nitramine (VI. Abhandl., S. 613 ff.) als bekannt (oder wenigstens verhältnismässig wahrscheinlich) zu bezeichnen.

Das nämliche gilt in Bezug auf das sekundäre Nitrosohydroxylamin IIa, dessen Synthese aus Dibenzylhydroxylamin, $C_7H_7N\begin{matrix}H\\OC_7H_7\end{matrix}$, und Salpetrigesäure die obige Formel wahrscheinlich macht, welche, wie sogleich gezeigt werden soll, auch mit dem optischen Verhalten übereinstimmt [1]).

Unbekannt ist dagegen die Struktur der *drei* Äther Ib und IIb, von welchen zwei isomer sind. Die beiden Äther IIb der Isonitraminreihe entstehen in genau gleicher Weise durch Alkylierung des entsprechenden primären Isonitramins (Nitrosohydroxylamins $RN\begin{matrix}N{=}O\\OH\end{matrix}$) und sind demnach als gleich konstituiert zu betrachten.

Ehe wir nun auf die drei Verbindungen von unbekannter Konstitution eingehen, ist zunächst die Frage zu beantworten, ob das isospektrische Verhalten der Gruppe N_2O_2, welches wir für alle hier untersuchten Körper nachgewiesen haben, vereinbar ist mit den beiden Strukturtypen:



und

die den Körpern I und Ia, resp. IIa oben beigelegt worden sind [2]).

Diese Frage ist in Bezug auf die Refraktion zu bejahen, nachdem in der VI. Abhandlung gezeigt worden ist, dass die doppelte Bindung eines Sauerstoffatoms an ein dreiwertiges Stickstoffatom das Refraktionsäquivalent annähernd um den nämlichen Betrag erhöhen kann wie der Übergang eines dreiwertigen Amin- in ein fünfwertiges Ammoniumstickstoffatom. Aus diesem Umstande ist auch die Thatsache zu erklären, dass die Gruppe $O{-}N{=}O$ der Nitrite, der Nitrate und der Salpetersäure fast ganz dieselben Refraktionswerte aufweist wie der Komplex NO_2 der Nitramine. Hinsichtlich der Dispersion lässt sich zur Zeit keine bestimmte Antwort geben, da hierüber bei Ammoniumverbindungen bisher noch keine Versuche vorliegen. Die Dispersionskonstanten haben übrigens hier auch nur geringere Bedeutung, da sie

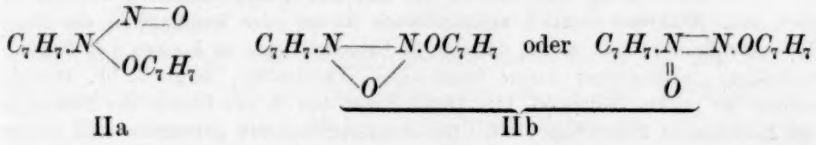
[1]) Der *fehlende* Äther IIa der Isonitraminreihe ist inzwischen nach demselben Verfahren, aus $(NO_2)C_7H_6N\begin{matrix}H\\OCH_3\end{matrix}$ und Salpetrigesäure, von Hantzsch (loc. cit.) dargestellt worden, und er gehört hiernach dem nämlichen Strukturtypus an.

[2]) Die hier und im folgenden gebrauchten Bezeichnungen I, Ia, Ib, II, IIa, und IIb beziehen sich auf die vorstehende Tabelle, Seite 65.

sich für Abkömmlinge der aromatischen Reihe, und dazu noch aus Lösungen, nicht zuverlässig ableiten lassen.

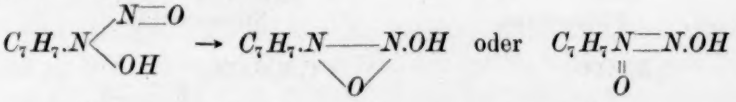
Körper von den beiden obigen Strukturtypen sind also nicht als Sättigungsisomere der gewöhnlichen Art zu betrachten, sie sind in gewissem Sinne stellungsisomer und verhalten sich auch optisch als solche.

Nach Feststellung dieses Thatbestandes gehen wir nun zunächst zu der Erörterung der Isomerie bei den beiden sekundären Isonitraminen von Behrend über, den dibenzylierten Verbindungen IIa und IIb. Behrend[1]) nimmt an, dass die Verschiedenheit dieser Körper als Strukturisomerie zu deuten sei, im Sinne der Formeln:

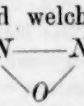


IIa IIb

Dem (β) Dibenzylisonitramin schreibt er eine der Formeln IIb zu, indem er annimmt, dass bei der Bildung, Benzylierung des Benzylnitrosohydroxylamins, eine partielle Umlagerung des letzterwähnten Körpers erfolge, im Sinne der Symbole:

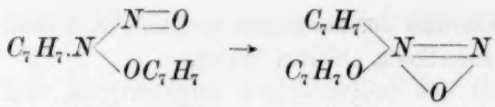


Allein eine derartige Auffassung erscheint auf Grund des optischen Verhaltens als unzulässig. Denn die obigen Formen IIb sind beide mit IIa in gewöhnlicher Weise sättigungsisomer, ohne dass die Möglichkeit eines optischen Ausgleichs ersichtlich wäre, was, entgegen dem Thatbestande, verschiedene spektrische Werte für den Komplex N_2O_2 erfordern würde. Da nun diese optischen Äquivalente bei den vorliegenden Körpern nicht nur untereinander gleich, sondern auch identisch sind mit den spektrischen Werten der Gruppe N_2O_2 der echten Nitramine, so sind die Schemata IIb umsomehr ausgeschlossen. Denn die entsprechenden Konstanten sind, wie in der VI. Abhandlung nachgewiesen wurde, unvereinbar mit irgend welcher diazoartigen Struktur oder mit einer pseudodiazoartigen —N——N—O—.



Aus diesem selben Grunde ist auch die tautomere Diazoform, welche für ein Nitrosohydroxylaminderivat IIa:

[1]) Lieb. Ann. 275, 144 (1893).

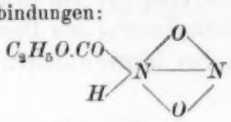


a priori als wohl möglich erschien, unstatthaft [1]).

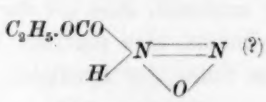
Für die Verbindung IIb, (β) Dibenzylisonitramin, bliebe noch eine mit IIa strukturisomere, und zwar stellungsisomere Form übrig, nämlich $(C_7H_7)_2N.O.N{=}O$. Dieselbe ist aber aus chemischen Gründen als wenig wahrscheinlich zu bezeichnen [2]). Sie braucht daher vorläufig nicht weiter in Betracht gezogen zu werden.

---

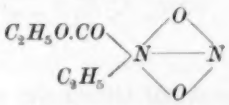
[1]) Hieraus ergiebt sich wieder, wie man mit Analogieschlüssen Vorsicht zu üben hat. Während nämlich acidifizierende Atome oder Radikale *in der Regel* (Halogene thun es z. B. nicht), desmotrope Umwandlungen in Formen mit Doppelbindungen gleichnamiger Atome begünstigen (Enolisation, vergl. J. W. Brühl, Journal für prakt. Chemie **50**, 119. 1894), findet dies in den Reihen der Nitramine und Nitrosamine keineswegs statt. Die sauerstoffreicheren Nitramine sind bisher niemals in tautomeren Diazoformen aufgefunden worden, wohl aber entsprechende Nitrosoverbindungen:



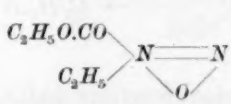
Nitrourethan.



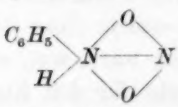
Nitrosourethan.



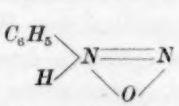
Äthylnitrourethan.



Äthylnitrosourethan.



Phenylnitramin (Diazobenzolsäure).



Phenylnitrosamin (Diazobenzol).

Es ist hiernach vorläufig nicht sehr wahrscheinlich, dass das mit Phenylnitramin isomere Nitrosophenylhydroxylamin tautomerisierbar ist zu einer Diazoform, etwa:

obwohl manche Eigenschaften des Körpers für eine solche Auffassung sprechen.

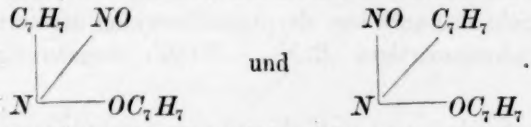
[2]) Das Nitrosobenzylhydroxylamin, $C_6H_5CH_2N(NO).OH$, welches bisher noch nicht zu einem Hydrazin reduziert worden ist, könnte, nach der Synthese aus $C_7H_7.NH.OH$ und HNO_2, auch wohl die Konstitution $C_7H_7.NH.O.NO$ besitzen und das hieraus durch Alkylierung erhaltene (β)-Dibenzylisonitramin die Struktur $(C_7H_7)_2N.O\,NO$. Dieses gab bei der Reduktion ebenfalls kein Hydrazin, aber auch kein Dibenzylamin, sondern Benzylamin (Behrend, Lieb. Ann. **275**, 133 ff.). Da indessen das Nitrosophenylhydroxylamin, $C_6H_5N(NO).OH$, bei der Hydrierung

Da somit zwischen den Körpern IIa und IIb, (α) Dibenzylnitrosohydroxylamin und (β) Dibenzylisonitramin, keine Strukturverschiedenheit nachweisbar ist, so bleibt nur Stereomerie übrig. Bei Verbindungen, wie sie hier vorliegen, von dem Typus:

ist schwerlich an eine Syn- und Antiisomerie zu denken, etwa im Sinne der Symbole:

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7O \end{matrix}\!\!>\!N-N=O \quad \text{und} \quad C_7H_7-N\!<\!\begin{matrix} N=O \\ OC_7H_7 \end{matrix}.$$

Eher dürfte wohl eine Konfigurationsisomerie in Bezug auf das eine Stickstoffatom in Betracht zu ziehen sein, sei es eine sterische, sei es eine Planisomerie, wie v. Miller und Plöchl[1]) bei den von ihnen nachgewiesenen höchst interessanten Isomeriefällen annehmen:



Zu Gunsten einer solchen Auffassung würde die gleichzeitige Entstehung beider Körper, IIa und IIb, bei der Benzylierung von Nitrosobenzylhydroxylamin, $C_7H_7N(NO)OH$, und die Gleichheit der Umsetzungsprodukte, welche beide Isomeren liefern, sprechen. Dagegen liesse sich anführen, dass die Umsetzungen beider Körper mit ungleicher Leichtigkeit stattfinden, und eine Umwandlung des einen Isomeren in das andere bisher nicht vorliegt. Entscheidend sind diese Argumente indessen nach keiner Richtung, und die Frage bedarf jedenfalls einer näheren Prüfung.

Den beiden hier besprochenen Dibenzylnitrosohydroxylaminen (oder Isonitraminen) entsprechen in jeder Hinsicht die von Hantzsch beschriebenen Nitrobenzylmethylhydroxylamine (Isonitramine) IIa und IIb;

---

das entsprechende Hydrazin liefert (Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1218. 1895), da ferner Wilhelm Traubes (Lieb. Ann. **300**, 81. 1898) Isonitramine sowohl zu Hydroxylaminen verseifbar, als auch aus diesen mittels Salpetrigesäure regenerierbar und zu Diazoverbindungen und zu Hydrazinen reduzierbar sind, so darf man wohl, so lange das Gegenteil nicht nachgewiesen ist, auch für das Nitrosobenzylhydroxylamin die Struktur $C_7H_7.N(NO).OH$ gelten lassen. Alsdann wird es aber, wenn auch nicht unmöglich, so doch unwahrscheinlich, dass durch Benzylierung ein Körper $(C_7H_7)_2N.O.NO$ entstehen sollte, bei dessen Reduktion überdies Dibenzylamin und nicht Benzylamin zu erwarten wäre.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1462 (1896).

alles eben erörterte gilt also auch in Bezug auf die letztgenannten Körper. Von diesen habe ich nur das eine Isomere, IIb, untersucht. Diesem (β) Nitrobenzylmethylhydroxylamin (Isonitramin) käme somit, wie auch der hier nicht untersuchten (α) Verbindung, die Strukturformel:

$$NO_2.C_7H_6.N\begin{cases} N{=}O \\ OCH_3 \end{cases}$$

zu.

Wie ist nun der dritte Körper von unbekannter Struktur, die mit den eben genannten Isonitraminen IIa und IIb isomere Verbindung Ib konstituiert? Hantzsch erhielt dieses (β) Nitrobenzylmethylnitramin aus dem Silbersalze des Nitrobenzylnitramins (I) und Methyljodid. Ist der fragliche Körper, wie Hantzsch nach dieser Synthese als selbstverständlich annimmt, ein Sauerstoffäther, so kann er nur demselben Strukturtypus:

$$NO_2.C_7H_6.N\begin{cases} N{=}O \\ OCH_3 \end{cases}$$

angehören, wie die Isomeren IIa und IIb. Denn aus dem isospektrischen Verhalten ergiebt sich auch hier der Ausschluss aller diazoartigen Formen und der pseudodiazoartigen $R.N\underset{\diagdown O \diagup}{\text{———}}N.OR'$; ebensowenig ist irgend eine andere, chemisch und optisch zulässige strukturisomere Form ersichtlich, welche diesem Körper beigelegt werden könnte.

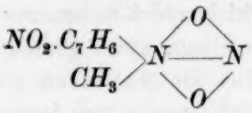
Derselbe müsste sonach mit IIa und IIb konfigurationsisomer sein. Nun kann es aber von Gebilden $\overset{a}{N}\!\left|\!\begin{matrix} \diagup^{b} \\ \diagdown_{c} \end{matrix}\right.$ nur zwei in Bezug auf den Stickstoff verschiedene Formen geben, ob man dieselben plan oder sterisch auffasst. Man müsste demnach zur Erklärung der dritten Konfiguration auf die hier wenig wahrscheinliche Annahme der Existenz von räumlichen Nebenformen im Sinne der Syn- und Antiisomerie zurückgreifen.

Diese Schwierigkeiten würden verschwinden, wenn es sich herausstellen sollte, dass das von Hantzsch als Sauerstoffäther angesehene β-Nitrobenzylmethylnitramin (Ib) ein Stickstoffäther ist. Dies darf aber bis auf weiteres — da eine diesbezügliche Prüfung (Reduktion) nicht vorliegt — keineswegs als unmöglich bezeichnet werden. Denn es sind bereits Beobachtungen bekannt, nach welchen auch bei der Alkylierung der Silbersalze primärer Nitramine Stickstoffäther gebildet werden. Joh. Thiele[1]) hat nämlich gefunden, dass bei der Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz des Nitrourethans das nämliche sekundäre Nitramid

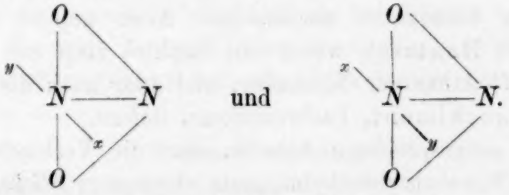
[1]) Lieb. Ann. 288, 291 (1895).

gebildet wird, welches Franchimont[1]) durch Nitrierung von methylkarbaminsaurem Äthyl, $CH_3NH.CO.OC_2H_5$, erhielt, und welchem unzweifelhaft die Struktur $CH_3N(NO_2)CO.OC_2H_5$ zukommt. Dass Silbersalze der Nitramine *N*-Ester liefern können, und zwar vorwiegend solche, ist auch von Bamberger[2]) nachgewiesen worden.

Demnach könnte möglicherweise die von Hantzsch für einen Sauerstoffäther angesehene Verbindung Ib ein Stickstoffäther sein, welchem nach den Ergebnissen meiner VI. Abhandlung die Konstitution:



zuzuschreiben wäre. Von einem solchen Gebilde sind aber mehrere stereomere Formen möglich[3]), z. B.:

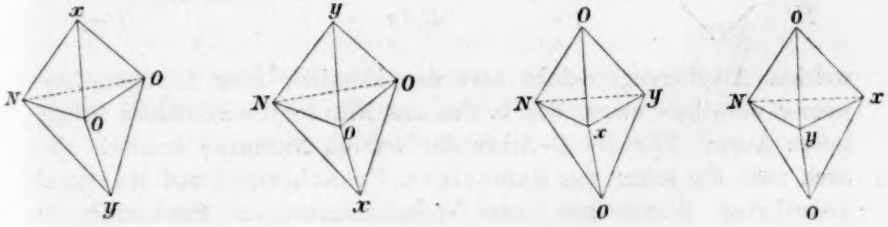


Wenn solche stereomere Formen noch nicht beobachtet worden sind, so liegt dies vielleicht daran, dass man bisher auf Grund der Bruttoformel $xyN(NO_2)$ nicht darauf gefahndet hat, und solche Isomerien möglicherweise auch nur unter bestimmten Verhältnissen (nur mit geeigneten Radikalen) zu stande kommen. Die Isonitramine oder Nitrosohydroxylamine liefern auch nur unter gewissen Umständen zwei Reihen von (Sauerstoff-)Äthern. Während das Benzylnitrosohydroxylamin und das

[1]) Rec. trav. chim. **13**, 309 (1894).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 362. 374 (1894); **30**, 1256 u. 1257 (1897).

[3]) Betrachtet man diese Verhältnisse am Modell, indem man das fünfwertige Stickstoffatom in den Schwerpunkt einer fünfeckigen Doppelpyramide verlegt, so ergiebt sich die Möglichkeit einer ganzen Reihe von Konfigurationsisomerien, unter anderen:

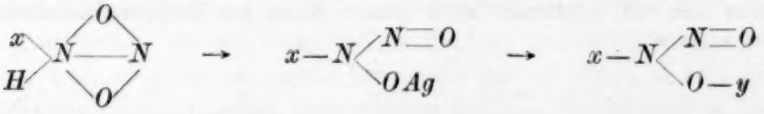


Nitrobenzylnitrosohydroxylamin sich in dieser Weise verhalten, giebt das Phenylnitrosohydroxylamin bei der Alkylierung des Natrium- wie des Silbersalzes nur ein und denselben Äther.

Auch die chemischen Eigenschaften des von Hantzsch entdeckten zweiten (β) Nitrobenzylmethylnitramins (Ib) scheinen mir mit der Annahme nicht unvereinbar, dass hier kein Sauerstoffäther, sondern ein mit dem (α) Stickstoffäther (Ia) stereomerer Körper vorliegt, obwohl das Verhalten gegen Kali oder Ammoniak, wobei schon in der Kälte unter Entwickelung von Stickoxydul Zersetzung stattfindet, der Annahme, dass ein Stickstoffäther vorliegt, nicht günstig ist. Denn der vermeintliche β-Sauerstoffäther (Ib) von Hantzsch geht schon beim Erwärmen mit absolut ätherischer Salzsäure in den isomeren α-Stickstoffäther (Ia) über, eine Umwandlung, welche meines Wissens bisher weder bei den Sauerstoffäthern der Nitramine, noch der Isonitramine (Nitrosohydroxylamine) jemals beobachtet worden ist. Auch kuppelt der fragliche Äther Ib nach Hantzsch weder mit Naphtol noch mit Naphtylamin, während die *O*-Äther der Nitramine, und zwar auch die der aliphatischen von Franchimont, Farbreaktionen liefern.

Die hier ausgesprochene Ansicht, dass die Verbindungen Ia und Ib, α- und β-Nitrobenzylmethylnitramin stereomere *Stickstoff*äther sind, bin ich selbstverständlich weit entfernt als bewiesen zu betrachten. Sie scheint mir aber nach den optischen, wie nach den chemischen Eigenschaften wohl möglich und wird sich durch das Verhalten bei der Hydrierung leicht prüfen lassen.

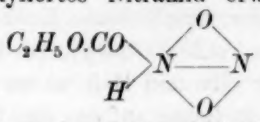
Sollten sich die in diesem Abschnitte auf Grund des optischen Verhaltens, der Synthese und der chemischen Umsetzungen vorgetragenen Ansichten bestätigen, so würden also die primären Nitramine unter geeigneten Umständen mindestens zwei stereomere Stickstoffäther bilden können. Die Sauerstoffäther der echten Nitramine, z. B. diejenigen Franchimonts, würden vielleicht von einer in den Silbersalzen vorliegenden, tautomeren Nitrosoform abzuleiten sein, z. B.

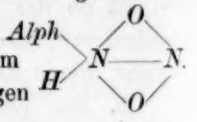


welches Alkylierungsprodukt entweder identisch oder konfigurationsisomer wäre mit einem der beiden aus Nitrosohydroxylaminen erhältlichen Äther. Für die *O*-Äther der wahren Nitramine kommen aber auch noch die schon von Bamberger, Franchimont und Hantzsch diskutierten diazoartigen oder pseudodiazoartigen Strukturformeln

$xN{=}N\begin{matrix}O\\Oy\end{matrix}$ oder $xN{-}N{-}Oy$ in Betracht. Da unzweifelhafte *O*-Äther
$\quad\quad\quad

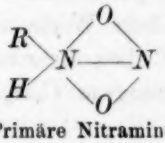
III. Diazobenzolsauerstoffäther. Die Versuche am *p*-Nitrodiazobenzol-*o*-Methyläther, $NO_2.C_6H_4.N_2OCH_3$, haben ergeben, dass dieser Körper zur Reihe der Isodiazotate, von der Struktur $R.N{=}N.OCH_3$, gehört, und dass ihm die in zweiter Linie in Betracht kommende Diazoniumformel $RN{\equiv}N$ aller Wahrscheinlichkeit nach nicht entspricht.
$\dot{O}CH_3$

IV. Nitrourethan. Diese Verbindung hat sich als ein echtes karbäthoxyliertes Nitramid erwiesen, dem nach allen Analogien die Struktur  zukommt. Alle diazoartigen Formen, ebenso die Typen $R.N{-}N.OH$ und $R.N{-}N{=}O$ sind teils aus optischen, teils aus chemischen Gründen ausgeschlossen. Hieraus ergiebt sich als wahrscheinlich, dass auch das Nitramid selbst dem echten Nitramintypus angehört.
$\dot{O}H$

V. Diazobenzolsäuren (Alphylnitramine). Aus den Beobachtungen an vier verschiedenen Körpern darf als wahrscheinlichster Strukturtypus der auch für die aliphatischen primären und sekundären Nitramine und Nitramide abgeleitete bezeichnet werden. Die *p*-Nitrodiazobenzolsäure macht eine auffallende Ausnahme und ergiebt viel höhere optische Werte als die analogen Körper der Form  Sie verhält sich in der Weise, wie von einem diazoartigen Gebilde zu erwarten wäre.

VI. Derivate des Benzylnitramins und Benzylisonitramins. Es hat sich aus den Lösungen der betreffenden Körper das wichtige Resultat ableiten lassen, dass bei den primären Nitraminen und wahrscheinlich auch Isonitraminen, den sekundären Nitraminen und Isonitraminen im ungelöst verflüssigten Zustande, der Komplex N_2O_2 stets annähernd gleiche optische Werte besitzt.

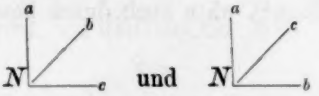
Ferner hat sich ergeben, dass die Isomerie zwischen den primären Nitraminen und Isonitraminen wahrscheinlich durch die Strukturformeln:

 und $R.N{-}N{=}O$
$\dot{O}H$

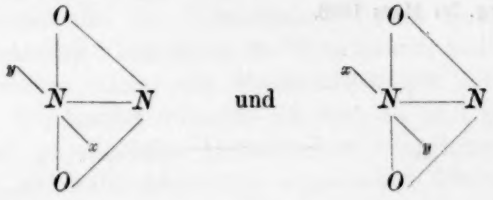
Primäre Nitramine — Primäre Isonitramine (Nitrosohydroxylamine)

auszudrücken ist.

Die Verschiedenheit der zwei Reihen isomerer Isonitraminäther oder sekundärer Isonitramine beruht wahrscheinlich in Konfigurationsabweichungen in Bezug auf das eine Stickstoffatom, im Sinne der stereomeren oder planimeren Symbole:

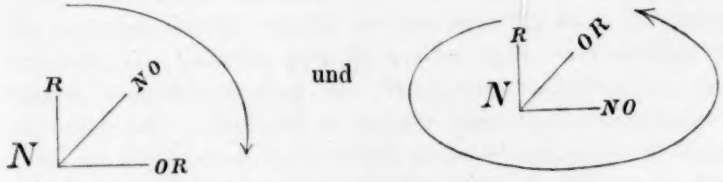


Die untersuchten isomeren sekundären Nitramine sind möglicherweise beide Stickstoffäther (?), in welchem Falle sie ebenfalls, wie die sekundären Isonitramine, in konfigurationsverschiedenen Formen vorlägen, welche man durch die Symbole:

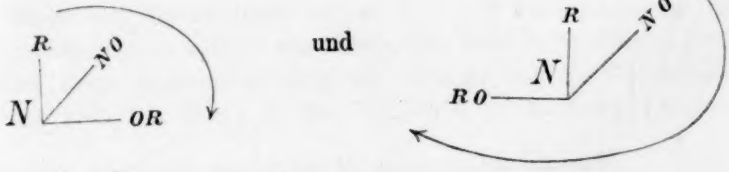


darstellen könnte.

Ob die Sauerstoffäther, welche gewisse primäre Nitramine (von Franchimont) vermittelst ihrer Silbersalze liefern, identisch sind mit einem der beiden isomeren sekundären Isonitramine (Nitrosohydroxylamine):



oder ob sie sich von einem derselben im Sinne der Syn- und Antiisomerie unterscheiden, etwa wie:



welche letztere, vorläufig weniger wahrscheinliche Isomerie auch in Bezug

auf den Nitraminäther Ib von Hantzsch möglich wäre, falls sich derselbe als O-Äther herausstellen sollte, oder endlich, ob die O-Äther Franchimonts den strukturverschiedenen Typen $RN{=}N\begin{cases}O\\OR\end{cases}$ resp. $\begin{matrix}RN-N-OR\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}$ angehören[1]), wäre noch durch besondere Versuche festzustellen.

---

[1]) Zu welchem Typus auch vielleicht der O-Äther des sogenannten Nitrosophenylhydroxylamins von Bamberger (Berichte d. d. chem. Ges. **29**, 2412 (1896); **31**, 574 (1898)) zu zählen sein könnte.

Heidelberg, im März 1898.

Die rechnerischen Grundlagen der Valenztheorie.

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

1. Schon einigemal wurden von mir in meinen bisherigen Publikationen jene Erwägungen gestreift, welche zur Valenztheorie führen; ich bemerkte auch, dass jedes beliebige System von chemischen Verbindungsgewichten eine Art Valenztheorie liefern kann[1]), was gewiss mit der herrschenden Anschauung im Widerspruche steht, dass nur die jetzt gebräuchlichen Atom- und Molekulargewichte mit Valenzen verträglich sind. Gleichzeitig bemerkte ich, dass die jetzt geltende Wertigkeitslehre auch physikalische Eigenschaften chemischer Verbindungen berücksichtigt, und habe daher eine eingehendere Diskussion derselben auf einen späteren Zeitpunkt verschoben.

Es ist auch diesmal nicht meine Absicht, in die eben berührte Diskussion der jetzigen Valenzlehre weiter einzugehen, als unvermeidlich ist, da es mir doch zweckmässiger erscheint, in erster Reihe auf jene Momente hinzuweisen, welche allen denkbaren Valenztheorien gemeinsam sein müssen. Es wird sich zeigen, dass ein überaus einfaches Gesetz besteht, welches angiebt, wann überhaupt an die Ableitung von Valenzen gedacht werden kann, und welches bisher vollkommen übersehen worden ist. Wenn auch nahezu alles, was ich hier zu sagen habe, implicite in meinen bisherigen Darlegungen enthalten ist, so dürfte doch diese Arbeit nicht überflüssig sein, denn ich hoffe durch besondere Behandlung der Frage das Eindringen in dieselbe zu erleichtern.

2. Zunächst wollen wir eine Betrachtung rekapitulieren, welche ich in etwas abweichender Form schon früher vorbrachte[2]). Wir werden eine Reihe von Bestandteilen mit $a, b \ldots . n$ bezeichnen; aus diesen Bestandteilen sei eine Reihe von Mischungen oder Verbindungen $1, 2 \ldots . j$ gebildet, deren Zusammensetzung wir vorläufig auf die Gewichtseinheit beziehen wollen, so dass z. B. der Gehalt der j^{ten} Mischung aus den Be-

[1]) Die chemischen Proportionen II: diese Zeitschr. **23**, 88.

[2]) Die chemischen Proportionen: diese Zeitschr. **22**, 259—263.

standteilen $a, b \ldots . n$ durch die Zahlen $a_j, b_j \ldots . n_j$ gegeben wird, wobei:

$$a_j + b_j + \cdots + n_j = 1$$

ist. Es sei nun die Aufgabe gestellt, eine beliebige Anzahl dieser Stoffe in einige oder alle übrigen umzusetzen. Dazu seien von der ersten Mischung oder Verbindung x_1 Gewichtseinheiten, von der zweiten x_2 Gewichtseinheiten u. s. w. bis zur j^{ten} Mischung x_j Gewichtseinheiten nötig. Das positive oder negative Vorzeichen dieser Grössen $x_1, x_2 \ldots . x_j$ soll angeben, ob die zugehörige Mischung, resp. Verbindung bei der Umsetzung verbraucht oder erzeugt wird.

Setzen wir noch voraus, dass die Menge eines jeden Bestandteiles bei der Umsetzung konstant bleibt, so gelten für eine Reaktion, an welcher alle die Stoffe 1, 2 . . . . j teilnehmen, die n Gleichungen:

$$\begin{aligned} x_1 a_1 + x_2 a_2 + \cdots + x_j a_j &= 0 \\ x_1 b_1 + x_2 b_2 + \cdots + x_j b_j &= 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \\ x_1 n_1 + x_2 n_2 + \cdots + x_j n_j &= 0. \end{aligned}$$

Dies sind homogene Gleichungen, denn in jedem Gliede kommt eine Unbekannte vor, und zwar ist die Zahl der Unbekannten gleich j. Die Mathematik lehrt, dass derartige Gleichungen gemeinsam nur in drei Fällen befriedigt werden können:

I. Es sind alle x null, dann findet aber selbstverständlich keine Umsetzung statt.

II. Es sind mehr Unbekannte als Gleichungen gegeben ($n < j$).

III. Es sind zwar ebensoviel oder weniger Unbekannte gegeben, als Gleichungen ($n \geq j$), aber einige Gleichungen sind aus den übrigen ableitbar, so dass doch die Zahl der unabhängigen Gleichungen kleiner ist als jene der Unbekannten. Bezeichnen wir die Zahl unabhängiger Gleichungen mit h, so ist also $h < j$.

Da uns Chemikern die Begriffe „unabhängige“ und „abhängige“ Gleichung nicht eben sehr geläufig zu sein pflegen, so möge eine kleine Erinnerung hierüber eingeschaltet werden. Hat man eine Reihe von Gleichungen und addiert oder subtrahiert sie, so erhält man eine neue Gleichung, welche indessen abhängig ist von den ursprünglichen. Man kann die Gleichungen vorher auch noch mit beliebigen Faktoren multiplizieren, so dass die Schlussgleichung ihren Ursprung beim blossen Anblick gar nicht erkennen lässt. Zeigt sich umgekehrt, dass in einer Reihe von Gleichungen einige aus den übrigen auf die eben geschilderte Art ableitbar sind, so erkennt man daran, dass die ableitbaren abhängig sind; die nicht ableitbaren sind unabhängig.

Der erste Fall mit allen x gleich Null hat kein Interesse für uns. Im zweiten und dritten ($h < j$) können wir in allen diesen Gleichungen jedes x durch ein bestimmtes x, z. B. x_j dividieren, wobei die Geichungen richtig bleiben, und gleichzeitig der Vorgang so gedeutet werden kann, dass von der Mischung x_j die Gewichtseinheit dargestellt werden soll. (Wenn im ersten Falle jedes x Null ist, so ist natürlich diese Division z. B. durch x_j auch gestattet, aber die gegebene Interpretation ist unzulässig.) Mehr als ein x kann auf diesem Wege aus den Gleichungen nicht entfernt werden; als zu bestimmende Unbekannte bleiben dann die $j-1$ Verhältnisse der Grössen $x_1 x_2 \ldots . x_{j-1}$ zu x_j übrig. Doch wollen wir stets die Grössen x als die Unbekannten bezeichnen, während wir bei früherer Gelegenheit gerade die $j-1$ Verhältnisse dieser Grössen als Unbekannte behandelt haben.

α. Es seien unsere Mischungen nach ganz willkürlichen Rezepten hergestellt, so dass unsere n Gleichungen für alle Bestandteile unabhängig sind ($h = n$). Wir sehen dabei von ganz zufälligen und unbeabsichtigten Regelmässigkeiten ab, welche vorkommen könnten, aber durch Änderungen der Mischungsverhältnisse leicht zu beheben sind. Dann ist eine Reaktion nur dann möglich (d. h. es sind nicht alle x null), wenn $n = h < j$ ist. Der äusserste Grenzfall ist $n + 1 = j$. In diesem Grenzfall $n + 1 = h + 1 = j$ ergeben sich nach Feststellung eines Masses für die x (z. B. $x_j = 1$) für alle übrigen x bestimmte, positive oder negative Werte.

Hat man aber $n = h < j - 1$ (d. h. $n + 1 = h + 1 < j$), so bleiben noch $j - (n + 1) = j - (h + 1)$ Grössen x willkürlich, und die Annahmen, welche man für dieselben einführt, sind auch für die $h = n$ bestimmbaren Werte der x massgebend. Die Gleichungen stellen dann nicht nur eine Umsetzung vor, sondern so viel verschiedene, unabhängige Umsetzungen weniger eins, als x willkürlich sind. Der letzte willkürliche Wert giebt den Massstab für die übrigen ab. Nur ausnahmsweise werden sich alle x gleich Null ergeben können (wenn sich die Gleichungen widersprechen).

β. Es seien die Mischungen oder Verbindungen nicht willkürlich zusammengesetzt, so dass die Gleichungen für die Gehalte an gewissen Bestandteilen aus den übrigen ableitbar sind. Die Anzahl der unabhängigen Gleichungen h sei also kleiner als die Anzahl Bestandteile ($h < n$). Nur dann ist wenigstens eine Reaktion möglich, wenn $h < j$ ist. Ist $h + 1 = j$, so ist nur eine Reaktion möglich; ist $h + 1 < j$, so sind $j - (h + 1)$ verschiedene unabhängige Reaktionen ausführbar. Jedenfalls kann nur in diesem Falle abhängiger Gleichungen ($h < n$)

bei ausführbaren Reaktionen $n \geq j$ sein, während bei durchwegs unabhängigen Gleichungen $n + 1 \leq j$ sein muss.

Bei Reaktionen chemischer Verbindungen unterliegt erfahrungsgemäss die Anzahl Bestandteile keiner solchen Beschränkung, wie sie in der Regel $n + 1 \leq j$ ausgesprochen ist. Chemische Verbindungen können daher nicht mit willkürlich zusammengesetzten Mischungen verglichen werden, sondern müssen in ihrer Zusammensetzung gewissen Regeln folgen. Wenn eben die Anzahl Bestandteile n grösser ist, als die Anzahl reagierender Körper ($n > j$), so sind von den zugehörigen n-Gleichungen doch nur höchstens $h \leq j - 1$ unabhängig. Alle übrigen $n - h$ Gleichungen können aus den unabhängigen abgeleitet werden, wenn man die unabhängigen Gleichungen mit passenden Faktoren multipliziert und dann algebraisch addiert. Dieses Abhängigkeitsgesetz kann indessen auch durch Nulldeterminanten dargestellt werden, wie ich es früher mehrmals gethan habe. Dasselbe ist in gewissem Sinne nicht allein für Reaktionen chemischer Individuen gültig, sondern auch auf beliebige andere Mischungen übertragbar, sofern nur deren Bestandteile selbst noch aus anderen zusammengesetzt sind, und jede Mischung nach willkürlichen Verhältnissen der erstgenannten (selbst noch zusammengesetzten) Bestandteile hergestellt, dagegen nachträglich die zweite Art Bestandteile in Erwägung gezogen wird. In dieser Weise kann man man stets die Anzahl der gegenwärtig bekannten oder noch künftig zu entdeckenden Bestandteile von Mischungen vergrössern, ohne dass die Mischungen in Bezug auf alle diese Bestandteile willkürlich zu sammengesetzt wären. Führen wir beispielsweise in eine Mischung von Salzen Eisenvitriol in willkürlicher Menge ein, so kann man dies auch so auffassen, als hätte man eine beliebige Menge Eisen zugesetzt, und mit ihr proportionale (also keineswegs beliebige, unabhängige) Quantitäten Schwefel, Sauerstoff, Wasser oder Wasserstoff. Betrachten wir als Bestandteile die Salze selbst als Ganzes (wie Eisenvitriol u. s. w.), so ist deren Mischungsverhältnis willkürlich, und eine Reihe solcher Mischungen unterliegt bei einem Umsetzungsprozess der Bedingung $n + 1 \leq j$; fassen wir aber diese Stoffe selbst noch als zusammengesetzt auf, so wird die Regel hinfällig, dafür sind aber auch offenkundig entsprechend viele Gleichungen für die neu eingeführten Bestandteile algebraisch ableitbar aus den übrigen.

Die jetzt in Betracht gezogene Art der Abhängigkeit der Bestandteile ist dem Chemiker besonders geläufig, da es ihm keine Schwierigkeit macht, eine Verbindung von Bestandteilen als Ganzes sich aus Mischung in Mischung übergehend zu denken. Nicht ganz so geläufig

ist ihm (trotz der Substitutionstheorie) jene Art der Abhängigkeit von Bestandteilen, welche durch Subtraktion der Gleichungen angezeigt wird. Ich hielt es daher für zweckmässig, diesen Punkt in einer besonderen Arbeit näher zu erörtern, welche erst kürzlich erschienen ist[1]).

Eine vornehmlich auf chemische Verbindungen anwendbare Folgerung ergiebt sich aber aus dem Satze, dass die chemischen Verbindungen gleicher Bestandteile nie eine kontinuierliche Reihe bilden, dass sich vielmehr die Zusammensetzung derselben stets nur sprungweise ändert. Es wurde nämlich von mir erwiesen, dass unter dieser Prämisse auch die Gleichheit der Intervalle in der Mischungsreihe — und damit das Gesetz der multiplen Proportionen — gefolgert werden muss[2]). In unseren Gleichungen sind daher bei chemischen Prozessen alle Gehalte $a_1 \ldots . a_j$, $b_1 \ldots . b_j$ u. s. w. bis $n_1 \ldots . n_j$ durch rationale Zahlen ausdrückbar, und ebenso die Grössen $x_1 x_2 \ldots . x_j$. Bei unchemischen Vorgängen dürfen dagegen alle diese Grössen auch irrational sein, es wäre denn, dass man künstlich eine sprungweise veränderliche Zusammensetzung einführen wollte.

Mehr über diese Zahlen x bei chemischen Prozessen zu sagen, ist aber nicht möglich, denn es giebt eine ausserordentliche Mannigfaltigkeit in den Zahlenreihen, welche die Zusammensetzung eines beliebig umfangreichen Komplexes von chemischen Verbindungen richtig zum Ausdrucke bringen können. Wie vielfach die Auswahl ist, welche man in dieser Beziehung hat, sieht man leicht, wenn man sich das Gesetz der multiplen Proportionen in jener Gestalt vorführt, in welcher ich es in einer vorangegangenen Arbeit formuliert habe[3]). Ich sagte dort:

„Man ordne alle bekannten chemischen Verbindungen derart in eine Reihe, dass je zwei aufeinanderfolgende wenigstens einen Bestandteil gemeinsam haben; man nehme diese Verbindungen in solchen Gewichtsverhältnissen, dass der gemeinsame Bestandteil in gleicher Menge vorhanden ist: dann haben die von null verschiedenen Quantitäten eines jeden, in der Reihe mehrmals vorkommenden Bestandteiles ein endliches (und gewöhnlich auch relativ beträchtliches) gemeinsames Mass."

Sobald nun mehrere Verbindungen mit mehreren gemeinsamen Bestandteilen in verschiedenen Verhältnissen vorliegen, so kann man auch die Reihenfolge derselben ändern, weil man die Wahl hat, welchen Be-

[1]) Verbindung und Substitution: diese Zeitschr. 25, 525.
[2]) Die chemischen Proportionen: diese Zeitschr. 22, 264—267.
[3]) Die chemischen Proportionen: diese Zeitschr. 22, 257.

standteil man als den gemeinsamen ansehen will, und dabei kommt man jedesmal zu einem anderen Zahlenausdruck für die Zusammensetzung.

Um daher zu einer bestimmten Auswahl von Verbindungsgewichten zu gelangen, hat man auch noch physikalische Eigenschaften der Verbindungen herangezogen. Das Verbindungsgewicht des Bestandteiles z. B. a in unseren Gleichungen ist eine Zahl, mit welchem die Gleichung:

$$x_1 a_1 + x_2 a_2 + \cdots + x_j a_j = 0$$

dividiert wird, jedoch diesmal so, dass nicht die x, sondern nur die Zahlen a (die Gehalte) dividiert werden.

Nachdem in dieser Weise in der Gleichung für jeden einzelnen Bestandteil die zugehörigen Gehalte geändert worden sind, kann mit den so geänderten Gehalten natürlich nicht mehr die Summe, z. B.:

$$a_1 + b_1 + \cdots + n_1$$

gleich der Gewichtseinheit gesetzt werden, wie wir es vorläufig gethan haben, oder es muss (wenn man dies gleichwohl thun will) für jede Verbindung eine neue Gewichtseinheit, das Mol oder Molekül, in die Rechnung eingeführt werden. Die Grössen x bedeuten dann je eine rationale Anzahl solcher Masseneinheiten.

3. Die oben rekapitulierte Diskussion dreht sich wesentlich darum, welche Gleichungen man als unabhängige, und welche als abhängige zu bezeichnen hat. Nimmt man, wie mehrmals bemerkt worden, eine Reihe gegebener Gleichungen, multipliziert sie einzeln mit beliebigen positiven oder negativen Faktoren und addiert algebraisch, so kommt man jedesmal zu einer von den ersteren abhängigen Gleichung. Hat man umgekehrt Gleichungen, über deren Entstehung man nicht orientiert ist, und findet man, dass einige von diesen Gleichungen aus den übrigen auf irgend eine solche Weise, wie eben angegeben, ableitbar sind, so erkennt man, dass sie von den übrigen abhängig sind. Diese einfache Regel zeigt aber bei der Anwendung auf chemische Probleme mehrere interessante Seiten, und daher ist es auch nötig, sie von verschiedenen Gesichtspunkten ins Auge zu fassen. Einmal beachteten wir vornehmlich die an sich interessante Thatsache der Abhängigkeit in den Gehalten überhaupt, wie ich sie zuerst in meiner Ableitung der Proportionen betont habe; betreffs der Art dieser Abhängigkeit habe ich dann letzthin darauf hingewiesen, dass das Addieren der Gleichungen und das Subtrahieren derselben unter Umständen sehr verschiedene Folgen hat (wenn Subtraktion erfolgt, und die Reaktion mehr als ein Edukt und mehr als ein Produkt umfasst, so wächst oft die Zahl der erkennbaren Bestandteile über die der unabhängigen hinaus). Jetzt

endlich wollen wir den Faktoren besondere Aufmerksamkeit schenken, mit welchen bei der Ableitung abhängiger Gleichungen aus den unabhängigen die Gleichungen multipliziert erscheinen.

Die Betrachtung, welche jetzt angestellt werden soll, bringt also in der Sache durchaus nichts, was in dem vorstehenden nicht schon enthalten wäre; sie scheint mir aber geeignet zu sein, gerade jene Seite der Frage besonders hervorzukehren, welche wir jetzt zu diskutieren haben.

Wir gehen also wieder von unseren Gleichungen aus:

$$\left.\begin{aligned} x_1 a_1 + x_2 a_2 + \cdots + x_j a_j &= 0 \\ x_1 b_1 + x_2 b_2 + \cdots + x_j b_j &= 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \\ x_1 n_1 + x_2 n_2 + \cdots + x_j n_j &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{(I)}$$

Wir multiplizieren jede von diesen Gleichungen mit einem vorläufig beliebigen, positiven oder negativen Faktor (der Reihe nach $\lambda_a \lambda_b \ldots \lambda_j$) und addieren sie algebraisch. Dadurch erhalten wir eine neue Gleichung, welche unter allen Umständen richtig ist, und welche nach passender Umformung lautet:

$$x_1(\lambda_a a_1 + \lambda_b b_1 + \cdots + \lambda_n n_1) + x_2(\lambda_a a_2 + \lambda_b b_2 + \cdots + \lambda_n n_2) + \\ + \cdots + x_j(\lambda_a a_j + \lambda_b b_j + \cdots + \lambda_n n_j) = 0.$$

Wie bei anderer Gelegenheit gezeigt worden, können dann die Klammerausdrücke Quantitäten irgend eines neuen Bestandteiles bedeuten, welcher entweder schon aus den (bisher als Bestandteile angesehenen) Stoffen $a, b \ldots n$ abscheidbar ist, oder welchen wir neu in die vorhandenen Verbindungen einführen wollen, ohne dass die Umsetzung mit der gleichen Anzahl Edukte und Produkte und ungeänderten x unmöglich wird.

Nun kann offenbar der obigen Gleichung auch in der Weise genügt werden, dass jeder Klammerausdruck Null ist. Dies lässt nur die Deutung zu, dass der neue Bestandteil überhaupt nicht vorkommt, weil er völlig „substituiert" ist. Einen Mangel an solchen Bestandteilen wird man nie zu beklagen haben, da bei jeder Reaktion hinreichend viel Bestandteile vollkommen fehlen.

Dann ergeben sich die neuen Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \lambda_a a_1 + \lambda_b b_1 + \cdots + \lambda_n n_1 &= 0 \\ \lambda_a a_2 + \lambda_b b_2 + \cdots + \lambda_n n_2 &= 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \\ \lambda_a a_j + \lambda_b b_j + \cdots + \lambda_n n_j &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{(II)}$$

Der bemerkenswerteste Unterschied dieser Gleichungen II gegen die Gleichungen I liegt darin, dass die Anzahl Gleichungen und Anzahl der Unbekannten ihre Rolle vertauscht haben. In I hatten wir n Gleichungen und j Unbekannte x; in II giebt es j Gleichungen und n Unbekannte λ. Im übrigen haben wir auf diese Gleichungen wesentlich dieselben Überlegungen anzuwenden, welche wir betreffs der Gleichungen I durchgeführt haben; nur haben wir es hier nicht mehr in der Hand, willkürlich zu bestimmen, ob die Gleichungen voneinander unabhängig sind oder nicht, weil wir diesbezüglich schon durch unsere früheren Annahmen bei den Gleichungen I gebunden sind.

α) Setzen wir nun voraus, dass die Gleichungen I unabhängig waren ($h = n < j$), so sehen wir sofort, dass unsere neuen Gleichungen II unvereinbar sind, ausser es ist jedes λ gleich Null, denn wir haben nun mehr Gleichungen als Unbekannte, und diese Gleichungen sind sicher unabhängig. Wir haben ja früher alle die Gehalte $a_1 a_2 \ldots .$ $b_1 b_2 \ldots . n_1 n_2 \ldots . n_j$ willkürlich eingestellt, und alle diese willkürlichen Werte erscheinen unverändert in den neuen Gleichungen.

Es sagt dies im Grunde genommen nichts anderes, als dass wir keine von den Gleichungen I auf die vorausgesetzte Weise aus den übrigen ableiten können, d. h. dass alle unabhängig sind. Aber ins Chemische übertragen lautet dieser Satz dahin, dass bei durchaus unabhängig, willkürlich zusammengesetzten Stoffen weder von komplexen Bestandteilen, noch von Substitution die Rede sein kann.

Es können sich daher für die λ in den Gleich. II nur dann andere Werte als durchweg Null ergeben, wenn abhängige Gleichungen vorliegen. Der Fall α) mit $h = n < j$ unabhängigen Gleichungen ist völlig ausgeschlossen.

β_1) Wir setzen daher voraus, dass im Gleichungssystem I abhängige Gleichungen vorhanden waren, also die Zahl h der unabhängigen Gleichungen kleiner war als jene der n Bestandteile ($h < n$). Als leichtest übersichtlichen Fall nehmen wir zunächst den mit $h + 1 = n$ und $n = j$. Dann hatten wir im System I eine abhängige Gleichung, welche in mathematischer Hinsicht (wenn auch nicht in chemischer) vollkommen überflüssig war. Im System II gilt dann dasselbe. Die Gleichungen II sind wieder homogen, es kann also eine von den Grössen λ durch Division aller Gleichungen entfernt werden, aber keine weitere. Diese liefert den Massstab für alle übrigen, d. h. die zu findenden Werte λ sind dem einen, willkürlich angenommenen, proportioniert. Im übrigen sind im allgemeinen alle übrigen λ mit bestimmten, positiven oder negativen Werten angebbar, und nur ausnahmsweise werden alle λ Null sein. Die aus allen Gehalten $a_1 b_1 \ldots . a_j \ldots . n_j$ gebildete

Determinante ist Null, weil anders auch schon in den Gleichungen I alle x gleich Null sein müssten, und eine Reaktion unmöglich wäre.

β_2) Wir übergehen nun zu einem komplizierteren Falle; es sei im Gleichungssysteme I $n > j$ gewesen, zugleich aber auch $h = j - 1$. Es waren mehr Bestandteile als Edukte plus Produkte gegeben, allein die Anzahl der unabhängigen Gleichungen war so gross, wie nur irgendwie möglich, so dass das System I auch wieder nur eine Reaktion zur Darstellung brachte. Mathematisch (wenn auch nicht chemisch) überflüssig waren von den n gegebenen Gleichungen $n - h$. Im System II haben wir nun n Unbekannte λ in j Gleichungen, d. h. mehr Unbekannte als Gleichungen. Es brauchen im allgemeinen nicht alle λ Null zu sein, doch werden nur h Grössen λ als Funktionen der übrigen bestimmbar sein; für den Rest $n - h$ der Grössen λ können beliebige Werte eingestellt werden, doch sind natürlich die h bestimmbaren Grössen λ abhängig von den Annahmen, welche wir betreffs der übrigen einführen.

β_3) Es ist noch weiter der Fall möglich, dass im System I zwar $n > h$ war, so dass abhängige Gleichungen vorhanden waren, zugleich aber auch $j > h + 1$. Ob $n > j$ oder $n < j$ war, kann zunächst unentschieden bleiben. Hier stellte das System I einen Komplex von mehreren Reaktionen vor, welche unabhängig voneinander ausführbar waren, weil ja $j - h$ Grössen x willkürlich blieben. Setzte man ein x als Massstab für die übrigen fest, so konnte man doch noch je eine Gruppe von $j - (h + 1)$ Grössen x Null setzen, und es resultierte noch je eine (im allgemeinen) ausführbare Reaktion. Zerlegt man nun in dieser Weise den durch das System I dargestellten Komplex von Reaktionen in Einzelreaktionen, so ist für jede von diesen Reaktionen die vorige Überlegung anwendbar, und es ist für jede von ihnen eine Anzahl h Grössen λ als Funktion der übrigen, willkürlich festzusetzenden, bestimmbar.

Will man nun aber alle die Reaktionen auf einmal betrachten, so hat es den Anschein, als könnte dann die Freiheit in der Wahl einer Anzahl λ nicht mehr in dem früheren Masse aufrecht bleiben. Indessen zeigt eine genauere Überlegung, dass auch diesmal wieder nur h Werte als Funktionen der übrigen erscheinen. Wenn auch das Gleichungssystem eine ganze Reihe von Reaktionen umfasst, so ist dies doch eben nur dadurch möglich, dass nur $h < j - 1$ Verbindungen in Bezug auf h Bestandteile unabhängig zusammengesetzt sind. Aus gewissen h^2-Gehalten z. B.:

$$\begin{array}{l} a_1\, a_2 \ldots . \ a_h \\ b_1\, b_2 \ldots . \ b_h \\ \ldots\ldots\ldots \\ h_1\, h_2 \ldots . \ h_h \end{array}$$

sind in der nun schon mehrmals betonten Weise zunächst die Gehalte für alle übrigen Bestandteile in den h-Verbindungen ableitbar:

$$(h+1)_1\,(h+1)_2 \ldots . (h+1)_h$$
$$\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot$$
$$n_1\, n_2 \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots . n_h.$$

Wenn man dann auf die vertikalen Kolonnen eine ähnliche Prozedur anwendet, wie vorhin auf die horizontalen Zeilen, so können auch sämtliche Gehalte in den weiteren Verbindungen bis j:

$$a_{(h+1)}\, a_{(h+2)} \ldots . a_j$$
$$b_{(h+1)}\, b_{(h+2)} \ldots . b_j$$
$$\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot$$
$$h_{(h+1)}\, h_{(h+2)} \ldots . h_j$$
$$\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot$$
$$n_{(h+1)}\, n_{(h+2)} \ldots . n_j$$

abgeleitet werden.

Eine Beziehung zwischen n und j ergiebt sich überhaupt nicht, sondern es folgt bloss, dass:

$$n \geqq h$$

sein muss. Es ist aber nicht zu übersehen, dass in der Forderung $h+1 < j$ selbst schon eine bedeutende Einschränkung betreffs jener Verbindungen liegt, welche in Betracht kommen können. Wenn man aus der Reihe aller möglichen Verbindungen der Bestandteile $a\,b \ldots n$ diejenigen herausnehmen will, welche bereits mit zusammen $j \leqq n$ Stoffen als Edukte, resp. Produkte eine Reaktion geben können, so wird man schon viele Verbindungen ausscheiden müssen. Verlangt man aber, dass diese Stoffe sogar mehrfacher Reaktionen fähig sein sollen, so wird die Auswahl natürlich eine um so engere sein müssen.

Das schliessliche Resultat unserer Diskussion ist also, dass von Null verschiedene λ-Werte nur dann auffindbar sind, wenn:

$$n \geqq h$$

ist, wenn also die Stoffe, welche einer oder mehreren Umsetzungen unterliegen, in Bezug auf wenigstens so viele Bestandteile abhängig zusammengesetzt sind, als Umsetzungen in Frage kommen.

Zieht man nur je eine einzelne Reaktion in Betracht, so muss jedesmal auch: $n \geqq j$ sein.

Wir können noch die Bemerkung hinzufügen, dass auch bei unchemischen Mischungen die Berechnung von λ Werten gelingen muss, wenn sie komplexe Bestandteile mit genügender Zahl Komponenten enthalten; dabei werden indessen die Zahlen λ auch irrationale Werte haben können. Bei Anwendung des Kalküls auf chemische Verbin-

dungen müssen dagegen alle λ durch rationale Zahlen ausdrückbar sein.

4. Es kann nun leicht gezeigt werden, dass die (für uns bisher etwas mysteriösen) Zahlen λ entweder geradezu Valenzen selbst sind oder diesen doch sehr nahe stehen. Um dies erweisen zu können, greifen wir zu Beispielen und wählen als erstes etwa die bekannte Fällung des Dinatriumhydrophosphats mit Silbernitrat, also die Reaktion:

$$HNa_2PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3.$$

Setzen wir als Zeichen für die λ entsprechend den Bestandteilen:

H	Na	P	O	Ag	N
λ_h	λ_{na}	λ_p	λ_o	λ_{ag}	λ_n,

so erhalten wir die Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\lambda_h + 2\lambda_{na} + \lambda_p + 4\lambda_o &= 0\\
3\lambda_o + \lambda_n + \lambda_{ag} &= 0\\
\lambda_p + 4\lambda_o + 3\lambda_{ag} &= 0\\
\lambda_{na} + 3\lambda_o + \lambda_n &= 0\\
\lambda_h + 3\lambda_o + \lambda_n &= 0.
\end{aligned}$$

Die Zahl der Gleichungen ist kleiner als jene der Unbekannten λ (5 gegen 6) und daher brauchen die λ nicht notwendig Null zu sein. Ein λ darf gleich willkürlich gewählt werden, und wir machen daher λ_h für H gleich eins. Dann finden wir leicht $\lambda_{na} = 1$ und $\lambda_{ag} = 1$; dagegen wird man sich vergeblich bemühen, die übrigen Grössen λ_o, λ_p und λ_n zu finden; es sind eben nur vier unabhängige Gleichungen vorhanden. Die zweite, vierte und fünfte geben, wenn die gefundenen Werte für $\lambda_h = \lambda_{na} = \lambda_{ag}$ eingeführt werden, übereinstimmend:

$$3\lambda_o + \lambda_n + 1 = 0.$$

Die erste und dritte ebenso:

$$4\lambda_o + \lambda_p + 3 = 0,$$

woraus:

$$3\lambda_p - \lambda_N + 5 = 0$$

folgt, ohne dass es möglich wäre, weiter zu kommen.

Die chemische Deutung dieses Ergebnisses ist naheliegend; es treten eben PO_4 und NO_3 als komplexe Bestandteile auf. Schreiben wir nun für PO_4, resp. NO_3 die zugehörigen λ mit λ_{po}, resp. λ_{no}, so erhalten wir:

$$\lambda_{po} = \lambda_p + 4\lambda_0 = -3 \text{ für } PO_4$$

und:

$$\lambda_{no} = \lambda_n + 3\lambda_0 = -1 \text{ für } NO_3.$$

Übersichtlich geordnet sind unsere Resultate:

$\lambda_H =$ 1 für H als willkürlich gewählte Einheit,

$\lambda_{na} =$ 1 für Na,

$$\lambda_{ag} = \quad 1 \text{ für } Ag,$$
$$\lambda_{po} = -3 \text{ für } PO_4,$$
$$\lambda_{no} = -1 \text{ für } NO_3.$$

Dies stimmt bis auf das Vorzeichen genau mit den gewöhnlich angegebenen Valenzen dieser Elemente und Gruppen.

Was sollen indessen die negativen Vorzeichen?

Die übliche Valenztheorie rechnet nicht algebraisch, sondern graphisch. So viele Valenzen, so viele Striche:

$$H- \quad Na- \quad Ag- \quad PO_4\equiv \quad NO_3-.$$

Diese Striche setzt man aber nach Bedarf rechts oder links, und lässt je zwei zusammenfliessen:

$$\left.\begin{matrix}H\\Na\\Na\end{matrix}\right\rangle PO_4 \qquad \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\\Ag\end{matrix}\right\rangle PO_4 \qquad H-NO_3 \qquad Na-NO_3 \qquad Ag-NO_3.$$

Dabei stehen die Valenzstriche bei PO_4 und NO_3 links, bei den übrigen rechts. Unsere Vorzeichen geben also an, ob die Striche rechts oder links vom chemischen Zeichen des Bestandteiles zu setzen sind.

In gleicher Weise kann jede Reaktion durchgerechnet werden, bei welcher die Anzahl Bestandteile wenigstens eben so gross ist als jene der Edukte plus Produkte. Greift man dagegen zu Reaktionen, bei welchen diese Bedingung nicht erfüllt ist, so muss man aufsitzen, indem alle λ Null werden. Ein lehrreiches Beispiel dieser Art ist z. B. die Reaktion: $$CaO + CO_2 = CaCO_3.$$

Wenn wir CaO im ganzen als einen, CO_2 ebenso als den zweiten Bestandteil nehmen und für sie λ_a, resp. λ_b schreiben, so wird einfach:

$$\lambda_a \quad = 0$$
$$\lambda_b = 0$$
$$\lambda_a + \lambda_b = 0.$$

Nimmt man aber Ca, O und C separat für je einen Bestandteil mit λ_{ca}, λ_o, λ_c, so hat man:

$$\lambda_{ca} + \lambda_o \quad = 0$$
$$2\lambda_o + \lambda_c = 0$$
$$\lambda_{ca} + 3\lambda_o + \lambda_c = 0.$$

Die dritte Gleichung ist einfach die Summe der beiden ersten; aus dieser ist also nichts Neues zu finden, während aus den ersteren folgt:

$$\lambda_{ca} = - \lambda_o$$

und

$$\lambda_c = -2\lambda_o.$$

Machen wir nun z. B. λ_{ca} für Ca gleich zwei, so folgt λ_o für O gleich -2 und λ_c für C gleich $+4$. Das Zusammentreffen der λ-Werte mit den Wertigkeiten dürfte damit für genügend viele Fälle erwiesen sein.

Man wird den Entdeckern der Valenz seine Anerkennung nicht versagen können, dass sie befähigt waren, eine so versteckte Beziehung glücklich zu erschauen.

5. Nachdem durch vorstehende Beispiele das Interesse an der abstrakten Diskussion der λ-Gleichungen wohl wieder etwas gehoben worden sein dürfte, wollen wir den Gegenstand nochmals von einer anderen Seite anfassen. Man kann sich nämlich auch von vornherein das System der λ-Gleichungen gegeben denken:

$$\begin{aligned}
\lambda_a a_1 + \lambda_b b_1 + \cdots + \lambda_n n_1 &= 0 \\
\lambda_a a_2 + \lambda_b b_2 + \cdots + \lambda_n n_2 &= 0 \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \\
\lambda_a a_j + \lambda_b b_j + \cdots + \lambda_n n_j &= 0,
\end{aligned}$$

wie dies ja der Fundamentalgedanke der ganzen Valenztheorie ist. Indem man dann diese Gleichungen der Reihe nach mit den Faktoren $x_1 x_2 \ldots x_j$ multipliziert und algebraisch addiert, erhält man die Gleichung:

$$\lambda_a(x_1 a_1 + x_2 a_2 + \cdots + x_j a_j) + \lambda_b(x_1 b_1 + x_2 b_2 + \cdots + x_j b_j) + \\ + \cdots + \lambda_n(x_1 n_1 + x_2 n_2 + \cdots + x_j n_j) = 0$$

und aus derselben durch Nullsetzung der Klammerausdrücke das wohlbekannte Gleichungssystem I:

$$\begin{aligned}
x_1 a_1 + x_2 a_2 + \cdots + x_j a_j &= 0 \\
x_1 b_1 + x_2 b_2 + \cdots + x_j b_j &= 0 \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \\
x_1 n_1 + x_2 n_2 + \cdots + x_j n_j &= 0
\end{aligned}$$

Die ganze Prozedur kann nun offenbar wieder nur dann zu anderen x als Null führen, wenn genug λ-Gleichungen vorhanden sind. Die λ-Gleichungen dürfen sich aber nicht widersprechen, so dass einige von ihnen aus den anderen ableitbar sein müssen. Dies giebt für die Anzahl unabhängiger Gleichungen $h < j$. Es ist wohl nicht notwendig, die ganze Diskussion dieser Gleichungen, welche keineswegs etwas Neues mehr liefern könnte, abermals zu wiederholen. Das Resultat ist sowohl für eine einzelne Reaktion als für einen ganzen Komplex von Reaktionen wieder (neben der schon oben angeführten Beziehung $h < j$): $n \geq h$.

Auch hier sind nur h Werte λ als Funktionen der übrigen bestimmbar, während die übrigen willkürlich bleiben.

Überträgt man die herrschende Valenzlehre in die Sprache der Algebra, so wird man geneigt sein, anzunehmen, dass alle λ-Werte bis

auf höchstens einen (welcher als Mass der übrigen dient) als von Natur aus gegeben aufzufassen sind. Unabhängige Gleichungen von der Form:

$$\lambda_a a_1 + \lambda_b b_1 + \cdots + \lambda_n n_1 = 0$$

gäbe es höchstens so viele als Bestandteile minus eins. Aus diesen sollte dann die Zusammensetzung aller übrigen chemischen Verbindungen ableitbar sein. Einen Riss in diese Überlegung bringt allerdings schon von vornherein die zugestandene Veränderlichkeit der Valenz und auch die Annahme von „Molekular-Verbindungen", d. h. Verbindungen, welche der Valenzlehre nicht parieren.

Wir werden indessen gleich sehen, dass die bestehende Valenzlehre in ihren Aufstellungen viel bescheidener ist. Auch kann man leicht erkennen, dass jede Theorie dieser Art sehr bald scheitern müsste; wir haben ja gesehen, dass für jede einzelne Reaktion, welche λ-Werte liefern soll:

$$n \geq j$$

sein muss. Nun zweifelt niemand daran, dass bei einer Reaktion die Anzahl Bestandteile gleich oder grösser sein kann, als die Summe der Edukte plus Produkte. Eine derartige Theorie würde aber verlangen, dass die Anzahl Bestandteile wenigstens ebenso gross oder grösser sein muss, als jene Summe — und dies ist zweifellos absurd.

6. Zwischen den Zahlen λ und der Valenz muss also doch noch ein Unterschied sein, welcher krasse Widersprüche mit der Erfahrung nicht aufkommen lässt oder doch ihre Zahl vermindert. Hierüber holen wir uns wieder Belehrung bei den früheren Beispielen.

Wir haben bei der Fällung:

$$HNa_2PO_4 + AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3$$

zuletzt für die λ der Komplexe PO_4 und NO_3 (λ_{po} und λ_{no}) die Zahlen:

$$\lambda_{po} = -3$$
$$\lambda_{no} = -1$$

gefunden, und daneben hatten wir die Gleichungen:

$$3\lambda_o + \lambda_n + 1 = 0$$
$$4\lambda_o + \lambda_p + 3 = 0.$$

Eine weitere Auflösung dieser Gleichungen ist nicht möglich, es wäre denn, dass für eine von den Grössen λ_o, λ_p, λ_n ein willkürlicher Wert eingeführt wird. Machen wir nun λ_o für Sauerstoff gleich, z. B. minus zwei, so wie wir es früher bei CaO gefunden haben, so wird:

$$\lambda_p = 5 \text{ für } P$$
$$\lambda_n = 5 \text{ für } N$$

in herrlichster Übereinstimmung mit den gewöhnlichen Angaben. Weniger schön wäre das Resultat, wenn wir λ_o mit plus zwei einführen wollten;

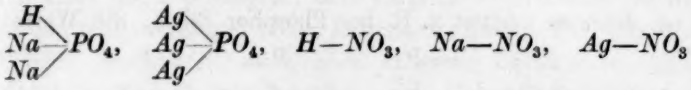
wir würden dann:

$$\lambda_p = -11 \text{ für } P$$

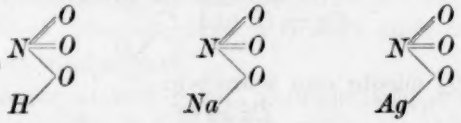
und: $$\lambda_n = -\ 7 \text{ für } N$$

erhalten, doch braucht uns dies ja nicht zu kümmern.

Wir wollen nun mit den Zahlen 5 für λ_p und λ_n zur weiteren Auflösung unserer Formeln:

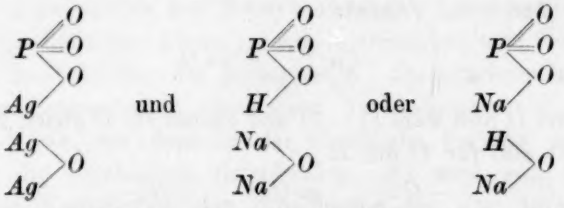


übergehen; das Rezept dazu haben wir ja, da das Vorzeichen angiebt, ob wir die Striche rechts oder links setzen sollen. Fangen wir mit dem Stickstoff an. Für N fanden wir $\lambda_n = 5$, also positiv; wir haben daher die Striche rechts vom Symbol zu setzen, gerade so wie bei H, Na und Ag. Dies giebt ohne Schwierigkeit:



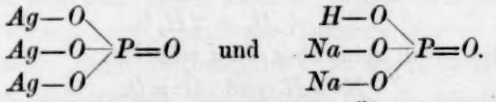
also Formeln, welche keiner Einwendung unterliegen.

Wenn wir nun aber die Verbindungen des Phosphors hernehmen und das gleiche Rezept gewissenhaft befolgen, so erhalten wir die Formeln:



welche alles zu wünschen übrig lassen, denn hier fehlt sogar die „Bindung" zwischen den Gruppen PO_3Ag und Ag_2O, und ebenso zwischen Na_2O und HPO_3.

Dies repariert man in der Valenzlehre dadurch, dass man z. B. schreibt:



Damit ist aber die bisher vorgefundene Übereinstimmung zwischen unseren λ und der Wertigkeit hin, denn hier wäre offenbar λ für jedes O mit $-O-$Bindungen Null (eins minus eins) und für P minus eins (drei minus zwei). Die Ausflucht liegt also darin, dass man bei Valenzen überhaupt die Striche nur noch zählt, so weit sie einen einzelnen

Bestandteil betreffen, ohne Rücksicht darauf, ob die Striche von links nach rechts oder rechts nach links gehen. Dies berücksichtigt man erst dann, wenn Striche von verschiedenen Bestandteilen in Frage kommen, hier „sättigt" man die Striche gegenseitig ab, d. h. unterscheidet positive und negative Richtung.

Damit ist ein Auskunftsmittel gefunden, welches ungemein ausgiebig ist, denn es umfasst z. B. bei Phosphor für λ_p die Werte:

$P\equiv$	$-P\equiv$	$=P\equiv$	$\equiv P=$	$\equiv P-$	$\equiv P$
5	3	1	-1	-3	-5

also sechs verschiedene Zahlen.

Das frühere Beispiel mit $CaCO_3 = CO_2 + CO_2$ giebt (wie tausend andere) das gleiche Bild; wir hatten für Ca plus zwei genommen und fanden für O minus zwei, für C plus vier. Dies stimmt ganz gut für

$$Ca=O \quad \text{und} \quad C\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ O\end{matrix}$$

allein für $CaCO_3$ müsste man schreiben:

$$Ca=O$$
$$C\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ O\end{matrix}$$

und hätte wieder keine „Bindung" zwischen CaO und CO_2; man hilft sich wieder durch die Formel:

$$Ca\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ O\end{matrix}C=O,$$

wo λ für zwei O Null wäre $(1-1)$ und ebenso für C gleich Null $(2-2)$. Man benutzt also für C die λ:

$\lambda =$	$C\equiv$	$-C\equiv$	$=C=$	$\equiv C-$	$\equiv C$
	4	$=2$	$=0$	$=-2$	$=-4$

abermals fünf verschiedene Werte.

In ähnlicher Weise kommt man über Fälle weg, in welchen jedes λ Null sein müsste. Schon bei einer so einfachen Reaktion, wie:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O,$$

müsste λ_h und λ_o Null sein, aber man schreibt:

$$H-H \quad \text{und} \quad O=O,$$

wobei für H einmal $+1$ und das anderemal -1, für O einmal $+2$ und das anderemal -2 genommen wird. Man behandelt eben jedes „Atom" als besonderen Bestandteil und erfüllt damit unbewusst die Forderung, welche bei jeder Ableitung von λ-Werten eingehalten werden muss, $n \geqq h$, resp. $n \geqq j$ bei Einzelreaktionen.

Wo man indessen aus irgend welchen Gründen die Zahl der „Atome“ nicht vermehren will, wie z. B. bei dem „einatomigen Molekül“ *Hg*, verschlägt auch dieser Ausweg; man muss ungesättigte Valenzen ruhig hinnehmen und thut dasselbe dann auch in anderen Fällen mit demselben Gleichmut.

Ich kann nicht behaupten, dass es ganz unberechtigt ist, die Zahl der Bestandteile manchmal höher anzusetzen, als die Zahl der Elemente. Der Begriff „Bestandteil“ lässt eben vielfache Deutung zu, und unter Umständen kann auch die Annahme von mehr Bestandteilen als abscheidbaren Elementarstoffen berechtigt sein. Allein ich glaube doch, dass aus dem bisher Gesagten jeder Leser zu demselben Eindrucke kommen wird, wie ich selbst: dass zwar die Aufstellung des Valenzbegriffes ein sehr glücklicher Gedanke war; dass man aber auf Abwege geriet, weil man nicht wusste, dass den Valenzen auch ein positiver oder negativer Wert zukommt, dass es Grössen sind, deren Sinn nicht regellos geändert werden darf.

Man kann sogar so weit gehen, anzuerkennen, dass die Abweichungen des Valenzbegriffes von dem λ-Begriff, von welchem er sich ableitet, sehr nützlich gewesen sind; allein der Nimbus, in welchem die Valenzlehre allen Chemikern derzeit noch immer erscheint, dürfte sehr verblassen, wenn man einsieht, dass die Wahl einer Konstitutionsformel einzig vom Standpunkte der Zweckmässigkeit zu treffen ist; dass nicht die hypothetischen Atome irgendwie arrangiert sind, sondern eben nur unsere Symbole für die Bestandteile. Strukturformeln verhalten sich zu den Eigenschaften chemischer Verbindungen wie die Notenschrift zur Musik, nur dass in der Musik die Partitur meist früher da ist, als die zugehörigen Schallwellen. Es wird wohl niemandem beifallen, die Konstitution der Schallatome aus der Anordnung der Notenköpfe ableiten zu wollen. Wohl kann aber der Sachverständige nach Musik Noten schreiben, nach geschriebenen Noten musizieren. Ebenso kommt der Chemiker nach den Ergebnissen seiner Arbeit zu Strukturformeln, und nach diesen kann er wieder chemizieren, eventuell sogar Strukturformeln und chemische Prozesse vorher frei aus dem Kopfe komponieren. Keine Notenschrift kann indessen Musik mit allen jenen Feinheiten wiedergeben, mit welchen sie oft von einem Künstler geboten wird. Ähnlich unvollkommen ist auch die Schriftsprache der Strukturformeln, nur in einem viel höheren Grade; sie ist auch nebst dem noch schwierig lesbar, so dass man nur zu oft übersieht, was man in die Formel hineinlegen wollte. Der grösste Nachteil der Strukturformeln ist aber gewiss, dass man sie überhaupt nicht als eine will-

kürliche, wenn auch zweckmässige Schreibart ansehen will, sondern in ihr den Ausdruck für etwas ganz anderes sehen will, als was sie wirklich sagen. Nur zu viele glauben, in diesen Formeln den wirklichen Bau der wirklichen Moleküle aus wirklichen Atomen sehen zu müssen!

Die Chemie wird noch auf lange Zeit eine wesentlich induktive Wissenschaft bleiben müssen, und daher ist es gerechtfertigt, wenn man das empirisch gefundene Material nach möglichst verschiedenen Gesichtspunkten geordnet zu übersehen sucht. In der Strukturtheorie hat man aber für eine Reihe ganz verschiedenartiger Thatsachen nur einerlei Ausdruck: Man baut aus ihnen ein Strukturschema. Untersucht man nun ein neues Gebiet, welches in den Formeln keinen Ausdruck gefunden hat (wie Lichtbrechung, magnetische Eigenschaften), so vergleicht man die gefundenen Daten nicht etwa mit anderen, sondern nur wieder mit einem unvollständigen Abklatsch derselben in der Formel. Dass hierbei auch hin und wieder etwas herauskommt, ist kein Wunder, denn schliesslich sieht man von jedem Gesichtspunkte mehr als von keinem. Aber auf die Dauer wird wohl diese engherzige Verwertung der experimentellen Daten nicht haltbar sein. Warum vergleicht man nicht lieber direkt Thatsache mit Thatsache?

Auf Grund der obigen Darlegungen glaube ich in einer späteren Arbeit beweisen zu können, dass in den gegenwärtigen Strukturformeln wenigstens zwei ganz verschiedene Ideenkreise in willkürlicher Weise konfundiert sind: Die Idee, dass die häufig vorkommende Abhängigkeit in der Zusammensetzung von Verbindungen durch λ-Werte ausgedrückt werden kann, ist in den Dienst des anderen Gedankens gestellt worden, dass die Anzahl Edukte und Produkte irgend einem Gesetze unterliegt. Eine Brücke zur Verbindung dieser Ideenkreise wäre thatsächlich in der Phasenregel von Gibbs gegeben, wenn man in derselben auch bei chemischen Verbindungen mit der Anzahl der unabhängigen Bestandteile rechnen dürfte. Nun glaube ich aber, überzeugend erwiesen zu haben, dass in der Phasenregel nur die Anzahl der notwendigen oder erkennbaren Bestandteile (jener, welche zur Einzelndarstellung aller Phasen erforderlich sind) massgebend sein kann; damit ist aber auch die mögliche Verbindung beider Ideenkreise abgeschnitten, da nachweislich die Anzahl der unabhängigen Bestandteile kleiner sein kann als jene der notwendigen, der direkt erkennbaren.

Es war anfänglich nicht meine Absicht, mich über die gegenwärtige Valenzlehre irgendwie zu äussern, sondern ich wollte die Konklusionen aus meinen Ausführungen dem Leser überlassen. Wenn ich mich schliesslich doch zu einer Mitteilung meiner diesbezüglichen Ansichten

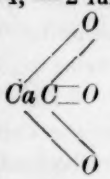
habe mitreissen lassen, so hoffe ich doch, dass meine Äusserungen durch das vorangestellte genügend motiviert sind. Auch wird man mir nicht vorhalten können, dass Demolieren leichter ist als bauen, denn ich bin bestrebt, jeden brauchbaren Gedanken in der bestehenden Theorie aufzuspüren, um ihn zu einem späteren Neubau zu verwerten.

Resumé. Jedes System von Verbindungsgewichten liefert bei Reaktionen, welche weniger Edukte plus Produkte als Bestandteile umfassen (die Bestandteile seien wirklich nachgewiesen oder nur angenommen), für diese Bestandteile rationale Zahlen, welche den üblichen Valenzen analog sind. Die Zahl der bestimmbaren Werte ist gleich der Anzahl der unabhängigen Gleichungen, und sie erscheinen als Funktionen der übrigen, willkürlich anzunehmenden Werte.

Unmöglich ist aber für jede Valenztheorie die Ableitung von Valenzwerten bei Reaktionen, in welchen die Anzahl Bestandteile kleiner ist als die Anzahl beteiligter Verbindungen.

Kladno, am 14. Februar 1898.

Zusatz bei der Korrektur. Eben bemerke ich, dass man die Formel für $CaCO_3$ mit den algebraischen Valenzen $+2, +4, -2$ für Ca, C und O auch in nebenstehender Weise schreiben könnte:



Aus dieser Formel geht die gewöhnliche hervor, wenn man C samt seinen Valenzstrichen von links nach rechts umklappt. Ähnliches ist auch bei Ag_3PO_4 möglich. Umgekehrt führt die gewöhnliche Formel zur algebraischen, wenn man sie auf einen Papierstreifen geschrieben, entsprechend zusammenfaltet, wobei indessen jedesmal die Falte durch das Zeichen eines Bestandteiles gehen muss. Man wird in analoger Weise wohl noch in vielen Fällen die Übereinstimmung zwischen den algebraischen und den gewöhnlichen Valenzwerten herstellen können, aber gewiss nie, wenn die Anzahl der Bestandteile zu klein ist; denn z. B. bei der Wasserbildung aus H und O müsste die Falte bei $H—H\ O=O$ direkt durch die Valenzstriche gehen, was jedenfalls sinnlos ist. Hier bleibt die Thatsache aufrecht, dass ein „Atom“ H, resp. O positive, das andere negative Valenz haben muss, so, als wären beide ganz verschiedene Stoffe.

Ueber die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester mehrbasischer Säuren.

Von

Osc. Knoblauch.

Die Beobachtungen des zeitlichen Verlaufs der Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren haben zu einem befriedigenden Ergebnis noch nicht geführt. Nimmt man nämlich an, dass sich der Ester bei der Verseifung unmittelbar in das Salz der betreffenden Säure umsetzt, so gelingt es nicht, aus der Reaktionsgleichung, welche das Massenwirkungsgesetz für diesen Fall liefert, eine den Verseifungsvorgang beherrschende Geschwindigkeitskonstante zu berechnen[1]).

Es ist daher bereits mehrfach die Vermutung ausgesprochen worden, dass die Verseifung nicht in einer direkten Umwandlung des Esters in das Salz der betreffenden Säure besteht, sondern dass sich vielmehr Zwischenprodukte bilden, und somit die Verseifung stufenweise fortschreitet[2]). Der Verlauf derselben wäre also völlig analog der stufenweise verlaufenden elektrolytischen Dissociation mehrbasischer Säuren.

Herr Prof. Ostwald hat in der soeben erscheinenden 2. Auflage seines Lehrbuchs der allgemeinen Chemie die Annahme der stufenweise verlaufenden Verseifung ausführlich besprochen und mathematisch for-

---

[1]) Vgl. u. a. L. Th. Reicher, Rec. Pays-Bas **4**, 350 (1885). — E. Hjelt, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1864 (1896). — Die in diesen Arbeiten durchgeführten Rechnungen sind allerdings nicht ganz stichhaltig, da zur Berechnung der Verseifungsgeschwindigkeit die für die Reaktionen zweiter Ordnung gültige Differentialgleichung verwandt wird, während doch die Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren Reaktionen höherer Ordnung sind. So ist z. B. die Verseifung des bernsteinsauren Äthylesters durch Natronlauge von der dritten Ordnung. — Man erhält jedoch für letzteren Fall auch bei Anwendung der richtigen Reaktionsgleichung (also derjenigen dritter Ordnung) aus den einzelnen Beobachtungsdaten für den Verseifungskoëffizienten keine konstanten Werte (siehe unten Seite 732 Anm).

[2]) Vergl. W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II^2, 277 ff. (1897). — G. Bredig, Referat über die oben genannte Arbeit von Hjelt, diese Zeitschr. **21**, 155 (1896). — A. C. Geitel führt die entsprechenden Betrachtungen für die Verseifung der Ester mehrwertiger Alkohole durch: Journ. f. prakt. Chem. (2) **55**, 429 (1897).

muliert. Er gestattete mir in grosser Liebenswürdigkeit bereits vor Drucklegung des betreffenden Kapitels einen Einblick in sein Manuskript, und ich verfehle nicht, ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die Anregung, die Annahme der stufenweise verlaufenden Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren einer erschöpfenden quantitativen Untersuchung zu unterziehen.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist im nachstehenden mitgeteilt. Die Beobachtungen sind an bernsteinsaurem Äthylester angestellt; sie bestätigen vollauf die aus der erwähnten Annahme zu ziehenden Folgerungen und beweisen, dass der Verlauf der Verseifung durch zwei Reaktionskonstanten zum Ausdruck gebracht werden kann. — Vor der Mitteilung der Beobachtungsergebnisse seien kurz die Differentialgleichungen der Reaktionsgeschwindigkeiten und deren Integration entwickelt.

Theoretischer Teil.

Die besonderen Merkmale, durch welche die in Frage stehende Reaktion ausgezeichnet ist, sowie die mathematische Behandlung ihres Verlaufes ist von Herrn Ostwald zwar an allgemein zugänglicher Stelle[1]) behandelt; trotzdem sei sie im nachstehenden auszugsweise mitgeteilt, soweit sie für uns in Betracht kommt, um den Weg, auf dem das Problem der experimentellen Prüfung zugänglich ist, leichter überblicken zu können.

Verlaufen bei einem chemischen Prozess mehrere Reaktionen in der Weise nebeneinander, dass bei einer oder mehreren von ihnen sowohl die ursprünglich vorhandenen Stoffe, als auch die Reaktionsprodukte beteiligt sind, so ist der Zustand des Gebildes nicht mehr durch eine einzige Veränderliche darstellbar. Solche Umsetzungen, welche wir nach Ostwald als „Reaktionen mit Folgewirkungen“ bezeichnen können, sind vielmehr durch zwei oder mehrere Variable bestimmt.

Betrachten wir etwa die Verseifung eines Esters einer zweibasischen Säure, z. B. des bernsteinsauren Äthylesters durch Natriumhydroxyd. Bei derselben machen wir nach obigem die im experimentellen Teil (S. 729) als berechtigt zu erweisende Annahme, dass im Reaktionsgemisch Umsetzungen nach den beiden Gleichungen vor sich gehen:

$$C_2H_4(CO_2C_2H_5)_2 + 2NaOH = C_2H_4(CO_2C_2H_5)CO_2Na + C_2H_5OH + NaOH$$
$$C_2H_4(CO_2C_2H_5)CO_2Na + C_2H_5OH + NaOH = C_2H_4(CO_2Na)_2 + 2C_2H_5OH.$$

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II2, 277 ff. (1897).

Zuerst wird das Salz der Estersäure gebildet und erst dann dasjenige der zweibasischen Säure. Wir haben somit eine „Reaktion mit Folgewirkungen", indem im zweiten Teile derselben das Reaktionsprodukt $C_2H_4(CO_2C_2H_5)CO_2Na$, das Salz des sauren Esters, seinerseits neben den Anfangsstoffen an der Umsetzung teilnimmt.

Im Reaktionsgemisch sind gleichzeitig 4 Stoffe zugegen: Alkali, Ester, Salz der Estersäure und Salz der Bernsteinsäure. Es seien A und B die Anfangskonzentrationen der ersteren beiden und x, y, z, w die Molekelzahlen der zur Zeit ϑ umgesetzten Menge der 4 Stoffe, so sind die Konzentrationen zu dieser Zeit ϑ die folgenden:

Alkali	$C_1 = A - x$
Ester	$C_2 = B - y$
Salz der Estersäure	$C_3 = z$
Salz der Bernsteinsäure	$C_4 = w.$

Zwischen den 4 Veränderlichen x, y, z, w haben wir die Beziehungen:

$$x = z + 2w$$
$$y = z + w.$$

Die erste Gleichung drückt aus, dass für jedes Mol estersaures Salz ein, und für jedes Mol bernsteinsaures Salz zwei Mol Alkali verbraucht worden sind; die zweite, dass der verbrauchte Ester gleich der Summe des entstandenen Salzes der Estersäure und desjenigen der Bernsteinsäure ist, alle in Mol ausgedrückt. Obige 4 Gleichungen kann man daher auch in der Form schreiben:

$$C_1 = A - x; \quad C_3 = z = 2y - x$$
$$C_2 = B - y; \quad C_4 = w = x - y.$$

Die Konzentrationen $C_1 \ldots C_4$, und somit der Zustand des Gebildes, lassen sich also für jeden beliebigen Zeitpunkt angeben, wenn 2 Grössen, etwa x und y, als Funktionen der Zeit bestimmt sind.

Für diese Bestimmung setzen wir die 4 Geschwindigkeitsgleichungen an, welche sich ergeben, wenn man das Massenwirkungsgesetz für jeden der vorhandenen Stoffe in Anwendung bringt:

$$\frac{dC_1}{d\vartheta} = -k_{12}C_1C_2 - k_{13}C_1C_3$$
$$\frac{dC_2}{d\vartheta} = -k_{12}C_1C_2$$
$$\frac{dC_3}{d\vartheta} = k_{12}C_1C_2 - k_{13}C_1C_3$$
$$\frac{dC_4}{d\vartheta} = k_{13}C_1C_3.$$

k_{12}, bez. k_{13} sind die Geschwindigkeitskoëffizienten für die Bildung des estersauren Salzes aus dem Ester und des bernsteinsauren Salzes aus dem estersauren. Die Gleichungen drücken somit aus: 1. dass das Alkali sich durch Verseifung des Esters zu estersaurem Salze und durch Verseifung des letzteren zu bernsteinsaurem Salze vermindert; 2. dass der Ester nur durch Verseifung mit dem Alkali abnimmt; 3. dass das estersaure Salz durch Verseifung zwischen Alkali und Ester entsteht, ferner aber auch durch Verseifung mit dem Alkali verschwindet; 4. dass das bernsteinsaure Salz sich aus Alkali und estersaurem Salze bildet.

Beachtet man, dass:

$$dC_1 = -dx; \quad dC_3 = 2dy - dx;$$
$$dC_2 = -dy; \quad dC_4 = dx - dy,$$

so lassen sich die obigen 4 Differentialgleichungen auch in der Form schreiben:

$$-\frac{dC_1}{d\vartheta} = \frac{dx}{d\vartheta} = k_{12}(A-x)(B-y) + k_{13}(A-x)(2y-x)$$

$$-\frac{dC_2}{d\vartheta} = \frac{dy}{d\vartheta} = k_{12}(A-x)(B-y)$$

$$\frac{dC_3}{d\vartheta} = 2\cdot\frac{dy}{d\vartheta} - \frac{dx}{d\vartheta} = k_{12}(A-x)(B-y) - k_{13}(A-x)(2y-x)$$

$$\frac{dC_4}{d\vartheta} = \frac{dx}{d\vartheta} - \frac{dy}{d\vartheta} = k_{13}(A-x)(2y-x).$$

Man erkennt, dass unter diesen nur zwei Gleichungen unabhängig sind, die anderen zwei dagegen aus diesen abgeleitet werden können. Diese zwei voneinander unabhängigen Gleichungen genügen aber, die zwei Unbekannten x und y zu bestimmen und somit das Problem zu lösen.

Setzt man bei der Integration der Differentialgleichungen zur Abkürzung $\frac{k_{13}}{k_{12}} = k$, so gelangt man zunächst zu der Gleichung:

$$\frac{dC_1}{d\vartheta} : \frac{dC_2}{d\vartheta} = (1-2k) + k\,\frac{C_1 - A + 2B}{C_2},$$

welcher man durch den folgenden Zusammenhang zwischen den Konzentrationen C_1 und C_2 genügt:

$$C_1 = cC_2^k + \frac{1-2k}{1-k}\,C_2 + (A-2B). \qquad (a)$$

Hierin bedeutet c eine Integrationskonstante, deren Wert sich aus den zur Zeit $\vartheta = 0$ gegebenen Konzentrationen $C_1 = A$, $C_2 = B$ berechnet zu:

$$c = \frac{B^{1-k}}{1-k}.$$

Nachdem so der Zusammenhang zwischen den Konzentrationen C_1 und C_2 ermittelt ist, bleibt noch übrig, eine derselben als Funktion der Zeit darzustellen. Wir erhalten dabei:

$$\frac{dC_2}{cC_2^{k+1} + \frac{1-2k}{1-k} C_2^2 + (A-2B)C_2} = -k_{12}.d\vartheta. \qquad (\beta)$$

Hierdurch ist die Aufgabe auf eine Quadratur zurückgeführt, welche je nach dem Werte der Konstanten verschieden auszuführen ist.

Es handelt sich darum, die Gleichungen (α) und (β) experimentell zu prüfen. Zusammengefasst möge die Bedeutung der darin enthaltenen Grössen wiederholt werden; es bezeichnen A und B die Anfangskonzentrationen, C_1 und C_2 die mit der Zeit veränderlichen Konzentrationen des Alkalis und des Esters; c ist eine Integrationskonstante, und $k = k_{13}/k_{12}$ das Verhältnis zweier Geschwindigkeitskonstanten. Von denselben bestimmt k_{12} die Geschwindigkeit der ersten Stufe der Verseifung, also der Umwandlung des Esters in das Salz der Estersäure, und k_{13} die Geschwindigkeit der zweiten Stufe der Verseifung, bei welcher sich das Salz der Estersäure in dasjenige der Bernsteinsäure verwandelt.

Für die Kontrolle der Gleichungen α und β ist es somit zunächst nötig, die Zahlenwerte der Koëffizienten k_{12} und k_{13} zu bestimmen. — Obgleich bei der Verseifung die beiden Stufen derselben nebeneinander hergehen, ist es doch möglich, die beiden Koëffizienten gesondert zu bestimmen, wenn man die Verseifung einerseits ganz am Anfang, andererseits ganz am Ende untersucht. Im ersten Falle enthält nämlich die Untersuchungsflüssigkeit wesentlich nur Alkali und Ester, zwischen denen die erste Stufe der Verseifung vor sich geht; dagegen ist noch so wenig Estersäuresalz gebildet, dass die zweite Stufe der Verseifung nicht in merklichem Grade zur Geltung kommt und somit vernachlässigt werden kann. Zu Anfang der Verseifung finden also wesentlich nur Umsetzungen der ersten Stufe statt, und die Beobachtung des zeitlichen Verlaufes der Verseifung liefert mit Hilfe der unten entwickelten Gleichung (γ) die Geschwindigkeitskonstante k_{12}. — Ganz am Schlusse der Reaktion dagegen ist nahezu aller Ester in das Salz der Estersäure umgewandelt worden und wird nun (soweit dies nicht schon vorher geschehen ist) zu dem Salze der Bernsteinsäure verseift. Die Umsetzung erfolgt jetzt nahezu allein nach der zweiten Stufe, und eine Beobachtung ihres zeitlichen Verlaufes ergiebt den Wert des Geschwindigkeitskoëffizienten k_{13} (s. Gleichung δ).

Die Formeln, welche unter diesen besonderen Umständen zur Berechnung von k_{12} und k_{13} zur Verwendung kommen, ergeben sich aus den obigen Differentialgleichungen.

Es war:
$$\frac{dC_1}{d\vartheta} = -k_{12}C_1C_2 - k_{13}C_1C_3;$$
zu Anfang ist C_3 (die Konzentration des Salzes der Estersäure) sehr klein und kann daher vernachlässigt werden. Die Gleichung nimmt infolgedessen die einfachere Gestalt an:
$$\frac{dC_1}{d\vartheta} = -k_{12}C_1C_2.$$

Es war nun:
$$C_1 = A - x$$
$$C_2 = B - y;$$
ferner ist anfangs nahezu:
$$x = y,$$
d. h. die Abnahme des Alkalis gleich der Abnahme des Esters. Man kann die Differentialgleichung daher in der Form schreiben:
$$\frac{dC_1}{d\vartheta} = -k_{12}(A-x)(B-x).$$

Da: $dC_1 = -dx$, so folgt weiter:
$$k_{12}\,d\vartheta = \frac{dx}{(A-x)(B-x)} = \frac{1}{A-B}\left[\frac{dx}{B-x} - \frac{dx}{A-x}\right].$$

Bei der Integration berechnet sich die Integrationskonstante aus der Bedingung, dass für die Zeit $\vartheta = 0$ auch $x = 0$ ist, und es folgt alsdann:
$$k_{12} = \frac{1}{(A-B)\vartheta}\cdot\ln\left[\frac{A-x}{B-x}\cdot\frac{B}{A}\right]. \qquad (\gamma)$$

In entsprechender Weise berechnet man die Konstante k_{13} aus derselben Differentialgleichung:
$$\frac{dC_1}{d\vartheta} = -k_{12}C_1C_2 - k_{13}C_1C_3$$
unter der Annahme, dass zum Schlusse C_2, die Konzentration des noch vorhandenen Esters, so klein geworden ist, dass sie vernachlässigt werden kann. Die Gleichung nimmt dann die Form an:
$$\frac{dC_1}{d\vartheta} = -k_{13}C_1C_3.$$

Hierin ist: $C_1 = A - x$, $dC_1 = -dx$, $C_3 = 2y - x$.
Beachtet man, dass gegen Ende der Verseifung y angenähert gleich B geworden ist, so folgt:
$$C_3 = 2B - x,$$
und die Differentialgleichung geht über in:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_{13}(A-x)(2B-x)$$

oder:
$$k_{13}d\vartheta = \frac{1}{A-2B}\left[\frac{dx}{2B-x} - \frac{dx}{A-x}\right].$$

Die Integration ist zwischen solchen Grenzwerten der Zeit ϑ auszuführen, für welche die soeben gemachte Annahme gültig ist, dass C_2 vernachlässigt werden kann. Entsprechen den Zeiten $\vartheta = \vartheta_1$, bezw. ϑ_2 die Werte $x = x_1$, bezw. x_2, so ergiebt die Integration:

$$k_{13} = \frac{1}{(A-2B)(\vartheta_2-\vartheta_1)} \ln\left[\frac{A-x_2}{2B-x_2}\cdot\frac{2B-x_1}{A-x_1}\right]. \qquad (\delta)$$

Von den Beobachtungen des Reaktionsverlaufes sind somit diejenigen des Anfangs- und Endstadiums dazu zu verwenden, die Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{13} mittels der Gleichungen (γ) und (δ) zu berechnen. Und zwar müssen die für diese Grössen erhaltenen Werte je unter sich übereinstimmen. — Es sind alsdann noch die für k_{12} und k_{13} erhaltenen Zahlenwerte in die Gleichungen (α) und (β) einzusetzen und deren Richtigkeit zu prüfen. In denselben ist C_1 (Konzentration des Alkalis) der experimentellen Bestimmung direkt zugänglich, dagegen nicht C_2 (Konzentration des Esters). Nun ist es leider nicht möglich, die Differentialgleichung (β) in geschlossener Form zu integrieren und durch Substitution des dabei erhaltenen Ausdruckes von C_2 in die Gleichung (α) die Grösse C_1 als Funktion der Zeit und der verschiedenen Konstanten darzustellen. Somit ist es nicht möglich, aus (α) und (β) einen Ausdruck herzuleiten, welcher einen unmittelbaren Vergleich mit den Resultaten der Beobachtung gestattet. — Trotzdem lässt sich die Gleichung (α) in anderer Weise durch das Experiment prüfen.

Die zweite der Differentialgleichungen auf Seite 724:

$$\frac{dC_2}{d\vartheta} = -k_{12}C_1C_2$$

ergiebt:
$$\int_B^{C_2}\frac{dC_2}{C_2} = -k_{12}\int_0^{\vartheta} C_1 . d\vartheta,$$

indem den Integrationsgrenzen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \vartheta$ des rechten Integrales die Grenzen $C_2 = B$ und $C_2 = C_2$ des linken Integrales entsprechen. Die linke Seite hat den Wert $\ln C_2 - \ln B$, während auf der rechten Seite ausser der experimentell bestimmbaren Konstante k_{12} ein Integral steht, dessen Wert sich aus den zu den einzelnen Zeiten ϑ beobachteten Werten von C_1 durch graphische Integration berechnen lässt.

Trägt man die Werte von C_1 als Ordinaten, diejenigen von ϑ als Abscissen in ein Koordinatensystem ein und verbindet die Endpunkte der Ordinaten durch eine Kurve, so stellt ja die Fläche, welche von der Kurve, der Abscissenaxe und den den Zeiten $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \vartheta$ entsprechenden Ordinaten begrenzt wird, den Wert dieses Integrales dar. Die Ausmessung der Fläche geschieht am einfachsten durch Auswägung: Man schneidet die betreffende Fläche aus dem Koordinatenpapier aus und bestimmt ihr Gewicht; man schneidet alsdann aus dem gleichen Papier eine beliebige (am einfachsten „rechteckige") Fläche aus, deren Flächeninhalt sich leicht angeben lässt, und bestimmt deren Gewicht ebenfalls; die Grösse der unbekannten Fläche ergiebt sich dann ohne weiteres aus dem Verhältnis der Gewichte. Setzt man den auf diese Weise erhaltenen Wert von $\int_0^{\vartheta} C_1 . d\vartheta$, sowie denjenigen von $\int_B^{C_2} \frac{dC_2}{C_2}$ in die letzte Gleichung ein, so folgt:

$$\ln C_2 = \ln B - k_{12} \int_0^{\vartheta} C_1 . d\vartheta. \qquad (\varepsilon)$$

Hierin ist nur C_2 unbekannt und lässt sich somit bestimmen. Der einer gewissen Zeit ϑ zugehörige Wert von C_2 berechnet sich auf diese Weise einerseits aus k_{12} und andererseits aus dem Verlaufe der Kurve, welche C_1 als Funktion der Zeit darstellt.

Führt man den Zahlenwert von C_2 in den Ausdruck:

$$c C_2^k + \frac{1-2k}{1-k} C_2 + A - 2B$$

ein, so muss derselbe nach der Gleichung (α) den zur Zeit ϑ gehörigen Wert von C_1 angeben.

Die Übereinstimmung des wirklich beobachteten Wertes von C_1 mit dem in der angegebenen Weise aus der Gleichung (α) berechneten liefert den Beweis für die Berechtigung der Annahme, dass die Verseifung des Esters einer zweibasischen Säure in der That stufenweise, unter Bildung des Salzes des sauren Esters als Zwischenprodukt vor sich geht.

Experimenteller Teil.

Wie bereits erwähnt, wurden die Beobachtungen an bernsteinsaurem Äthyl[1]) angestellt, welches durch Natronlauge verseift wurde. Die Herstellung des Reaktionsgemisches geschah in einer Literflasche, aus

[1]) Das Präparat war bezogen von C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

welcher zu beobachteten Zeiten stets das gleiche Volumen von 20 ccm entnommen und titrimetrisch untersucht wurde.

Um den Einfluss der Kohlensäure der Luft auszuschliessen, war die Literflasche mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen; in der einen Durchbohrung befand sich eine mit Natronkalk gefüllte Schutzröhre; durch die andere Bohrung führte ein Glasrohr vom Boden der Flasche zu dem seitlichen Ansatz einer Bürette, welche oben ebenfalls mit einem Natronkalkrohr versehen war. Durch Ansaugen konnte die Bürette gefüllt werden, ohne dass Kohlensäure aus der äusseren Luft zum Reaktionsgemisch treten konnte.

Um auch während der Titration den Einfluss der Kohlensäure der Umgebung vom Reaktionsgemisch fern zu halten, wurden die Proben nicht in der üblichen Weise titriert, sie flossen vielmehr in ein Becherglas, in welchem sich überschüssige Salzsäure befand. Der verbleibende Überschuss wurde mit Barytwasser zurücktitriert und auf diese Weise der Fortschritt der Verseifung bestimmt. — Zur Neutralisation wurde bei allen Titrationen die gleiche Menge Salzsäure (20 ccm) verwandt, um alle Beobachtungen unter möglichst übereinstimmenden Versuchsbedingungen anzustellen.

Das benutzte Barytwasser war (gegen Bernsteinsäure eingestellt) $\frac{1}{58.37}$-normal, die Salzsäure $\frac{1}{67.56}$-normal. — Die Beobachtung der Verseifung geschah bei Zimmertemperatur (22·7°).

Die nachstehende Tabelle enthält die Zahlen einer Beobachtungsreihe. Die Zeit ϑ ist in Minuten gerechnet; die in ccm gemessene Menge des Barytwassers bedeutet dasjenige Quantum desselben, welches nötig war, um in dem Gemisch von 20 ccm *HCl* mit 20 ccm Ester-Natronlauge-Mischung die überschüssige *HCl*-Menge zu neutralisieren. Nach Schluss der Verseifung ($\vartheta = \infty$) war diese Menge 13·60 ccm, während 20 ccm *HCl* allein durch 17·28 ccm Barytwasser neutralisiert wurden. Der am Ende der Reaktion noch vorhandene Überschuss an Alkali berechnet sich hieraus zu $31{\cdot}52.10^{-4}$ Mol, und da die Anfangskonzentration des Esters $B = 23{\cdot}31.10^{-4}$ Mol war, so ergiebt sich für die Anfangskonzentration der Natronlauge:

$$A = (2.23{\cdot}31 + 31{\cdot}52).10^{-4} = 78{\cdot}14.10^{-4} \text{ Mol.}$$

Aus den in der Tabelle angegebenen Werten des Barytverbrauchs ergeben sich in einfacher Weise die zugehörigen Konzentrationen C_1 des Alkalis, welche als beobachtete Werte von C_1 in der dritten Reihe der Tabelle unter „C_1 (beob.)“ verzeichnet sind. Z. B. ist für $\vartheta = 8$:

$$C_1 = \frac{(17{\cdot}28 - 9{\cdot}64)}{20.58{\cdot}37} = 65{\cdot}45.10^{-4} \text{ Mol.}$$

Die Werte von $x = A - C_1$ der jeweilig umgesetzten Alkalimenge sind in der fünften Reihe der Tabelle enthalten.

ϑ	Baryt	$10^4 . C_1$ (beob.)	$10^4 . C_1$ (ber.)	$10^4 . x$	$10^4 . C_2$
0		78·14			23·31
8	9·64	65·45		12·69	
10	9·82	63·90		14·24	
12	10·01	62·27		15·87	
14	10·19	60·64	59·91	17·50	6·449
16	10·38	59·10	58·68	19·04	5·484
18	10·45	58·51	57·58	19·63	4·659
20	10·57	57·48	56·60	20·66	3·985
29	10·90	54·66	53·36	23·48	2·012
31	10·98	53·96	52·81	24·18	1·736
39	11·23	51·83	50·98	26·31	0·981
47	11·48	49·68	49·58	28·46	0·571
64	11·72	47·63	47·30	30·51	0·188
98	12·14	44·03	44·04	34·11	0·023
100	12·15	43·94	43·88	34·20	0·021
122	12·39	41·89	42·32	36·25	0·006
150	12·54	40·57	40·70	37·57	0·001
186	12·71	39·14	39·02	39·00	0·0002
336	13·20	34·95		43·19	
375	13·27	34·35		43·79	
417	13·32	33·88		44·26	
486	13·39	33.29		44·85	
535	13·48	32·56		45·58	
∞	13·60	31·52		46·62	

Entsprechend den Entwickelungen des theoretischen Teiles sind die mitgeteilten Beobachtungsdaten zu folgenden Rechnungen zu verwenden: 1. ist aus dem ersten Stadium der Verseifung mit Hilfe der Gleichung (γ) (S. 101) die Konstante k_{12} zu berechnen; 2. ist aus dem letzten Stadium mit Hilfe der Gleichung (δ) (S. 102) der Koëffizient k_{13} zu bestimmen; 3. ist für das mittlere Stadium aus der Gleichung (ε) (S. 103) die Konzentration C_2 des Esters zu ermitteln; und endlich 4. ist mittels der Gleichung (α) (S. 99) die Konzentration C_1 des Alkalis aus den für k_{12}, k_{13} und C_2 erhaltenen Werte zu berechnen und der berechnete Wert mit dem beobachteten zu vergleichen. — Die Überein-

stimmung der beiden letzteren beweist die Berechtigung der zu Grunde gelegten Annahme[1]).

1. Setzt man in der Gleichung (γ):

$$k_{12} = \frac{1}{(A-B)\vartheta} \ln\left[\frac{A-x}{B-x}\cdot\frac{B}{A}\right]$$

für die Beobachtungszeiten von $\vartheta = 8$ bis 12 die Zahlenwerte von A und B, sowie die in der Tabelle verzeichneten Werte von x ein, so ergeben sich für k_{12} die drei Werte:

ϑ	= 8	10	12
k_{12}	= 13·88	13·55	13·90

welche den Mittelwert liefern:

$$k_{12} = 13{\cdot}78.$$

Berechnet man k_{12} nach derselben Formel auch für die Zeit $\vartheta = 14$, so erhält man den Wert 14·79. — Das Anwachsen des Wertes von k_{12} zeigt an, dass die Reaktion zu dieser Zeit bereits aus dem ersten Stadium herausgetreten ist, wo sie die Differentialgleichung befolgt: $dC_1/d\vartheta = -k_{12}(A-x)(B-x)$. Die Verseifung findet nicht mehr allein in der ersten Stufe statt, sondern bereits merklich auch schon von der ersten Stufe zur zweiten.

2. Nach $5^1/_2$ Stunden zeigte der Titer des Reaktionsgemisches mit fortschreitender Zeit nur noch geringe Änderungen. Unter der Voraussetzung, dass die Verseifung des bernsteinsauren Äthylesters in zwei Stufen erfolgt, ist anzunehmen, dass zu dieser Zeit der weitaus grösste Teil des Esters beide oder wenigstens die erste Stufe der Verseifung

[1]) Wie schon oben (Seite 96 Anm.) bemerkt wurde, ist zur Berechnung einer Reaktionskonstanten für die Verseifung der Ester zweibasischer Säuren bisher irrtümlicherweise die Formel der Reaktionen zweiter Ordnung gewählt worden. Falls die Verseifung jedoch überhaupt nach einem so einfachen Schema verläuft und nur von einer Konstanten abhängt, ist die Reaktionsgleichung der dritten Ordnung: $\frac{dC_1}{d\vartheta} = -\gamma C_1^2 C_2$ oder $\frac{dx}{d\vartheta} = \gamma(A-x)^2\left(B-\frac{x}{2}\right)$ zu Grunde zu legen, deren Integration für die Konstante den Wert liefert:

$$\gamma = \frac{2}{(A-2B)^2\vartheta}\left[\ln\left(\frac{A-x}{2B-x}\cdot\frac{2B}{A}\right) - \frac{A-2B}{A}\cdot\frac{x}{A-x}\right].$$

Setzt man in diese Gleichung die oben mitgeteilten Beobachtungsdaten ein, so ergeben sich für γ Werte, die von $\gamma = 1566$ (für $\vartheta = 8$) mit wachsender Zeit bis etwa auf den halben Wert abnehmen. Die Annahme, dass die Verseifung eine gewöhnliche Reaktion dritter Ordnung darstellt, führt also nicht zu einer eindeutigen Bestimmung einer die Verseifungsgeschwindigkeit bestimmenden Konstanten.

durchgemacht hat und nunmehr nur noch die zweite Stufe durchläuft. Ist diese Annahme richtig, so müssen sich die nach der Zeit $\vartheta = 336$ erhaltenen Beobachtungszahlen verwenden lassen, um die Grösse k_{13} aus der Gleichung (δ) (S. 102) zu berechnen:

$$k_{13} = \frac{1}{(A-2B)(\vartheta_2 - \vartheta_1)} \ln \left[\frac{A-x_2}{2B-x_2} \cdot \frac{2B-x_1}{A-x_1} \right].$$

Setzt man die Zahlenwerte: $A = 78{\cdot}14.10^{-4}$; $B = 23{\cdot}31.10^{-4}$; $x_1 = 43{\cdot}19.10^{-4}$; $\vartheta_1 = 336$ ein, so erhält man für die zusammengehörigen Wertepaare von ϑ_2 und x_2 die nachstehend verzeichneten 4 Werte von k_{13}:

ϑ_2	= 375	417	486	535
$10^4 . x_2$	= 43·79	44·26	44·85	45·58
k_{13}	= 1·423	1·343	1·296	1·788,

woraus als Mittelwert folgt:

$$k_{13} = 1{\cdot}462.$$

3. Um für diejenigen Beobachtungen, welche innerhalb der Zeit zwischen $\vartheta = 12$ und $\vartheta = 336$ liegen, die Übereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten und den experimentell bestimmten Werten von C_1 zu prüfen, ist nach S. 102—103 zunächst C_2 aus der Gleichung (ε) zu berechnen. Durch graphische Interpolation und Auswägen wurde der Wert des Integrales $\int_0^{\vartheta} C_1 . d\vartheta$ bestimmt und so die in der sechsten Vertikalreihe der Tabelle auf S. 105 angegebenen Werte für C_2 erhalten. Dieselben zeigen, dass bereits nach $\vartheta = 29$ Minuten nicht einmal 10 % des ursprünglich vorhandenen Esters übrig geblieben sind.

4. Diese Werte von C_2, sowie der Wert, welcher sich für $k = k_{13}/k_{12}$ ergiebt, nämlich:

$$k = \frac{k_{13}}{k_{12}} = \frac{1{\cdot}462}{13{\cdot}78} = 0{\cdot}1061,$$

sind endlich in den Ausdruck (α) [vergl. S. 725]:

$$cC_2^k + \frac{1-2k}{1-k} C_2 + (A-2B)$$

einzusetzen, welcher der Theorie nach dabei den Zahlenwert von C_1 ergeben muss.

Führt man diese Rechnung für die betreffenden 14 Beobachtungszeiten durch, so ergeben sich die in der vierten Reihe der Tabelle unter C_1 (berechnet) eingetragenen Werte. Der Vergleich derselben mit den daneben stehenden „beobachteten" Werten von C_1 zeigt eine mittlere Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung von etwa

1 %, die somit innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler als Übereinstimmung beider zu deuten ist.

Die experimentelle Untersuchung der Verseifung des bernsteinsauren Äthylesters durch Natronlauge liefert somit folgendes Ergebnis:

Der erste Teil der Beobachtungsreihe ergiebt für k_{12} konstante Zahlen, der letzte Teil in gleicher Weise für k_{13} konstante Werte; der mittlere Teil endlich beweist die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte von C_1. — Die mitgeteilten Beobachtungsdaten bestätigen also in allen drei Teilen, in welche wir die Untersuchungsreihe zerlegt hatten, die Annahme, dass die Verseifung in zwei Stufen vor sich geht, also nicht von einer, sondern von zwei Konstanten abhängig ist.

Leipzig, physikalisch-chemisches Institut der Universität,
Februar 1898.

Ueber die Einschliessung des Wasserstoffs und Sauerstoffs durch Palladium.

Von

L. Mond, W. Ramsay und **J. Shields** [1]).

Während ihrer Untersuchung über den Vorgang der Einschliessung der Gase durch feinverteilte Metalle, und insbesondere über die von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz (Diese Zeitschr. **19**, 25) haben die Verfasser Gelegenheit gehabt, das Verhalten des Palladiums gegen diese Gase zu studieren.

Das Palladium wurde in drei Formen benutzt, nämlich als Mohr (*a*), Schwamm (*b*) und Blatt (*c*). Palladiummohr, der in ähnlicher Weise hergestellt worden ist wie Platinmohr, enthält 1·65 % Sauerstoff, und nimmt man die Dichte des Palladiummohrs zu 12·0 an, demnach 138 Volume Sauerstoff. Gegen Platinmohr zeigt sich indessen der Unterschied, dass im Vakuum bei Dunkelrotglut der Sauerstoff nicht entfernt werden kann; er musste daher so bestimmt werden, dass Wasserstoff über die erhitzte Substanz geleitet und das gebildete Wasser gewogen wurde. Bei 100° getrockneter Palladiummohr enthält 0·72 % Wasser, und unter der Voraussetzung, der Sauerstoff sei als PdO vorhanden, ist die Zusammensetzung des Palladiummohrs:

Pd	86·59 %
PdO	12·69
H_2O	0·72

Erhitzt man in einer Atmosphäre von Sauerstoff, so absorbiert Palladiummohr Sauerstoff mindestens bis zur Rotglut hinauf und bildet ein bräunlichschwarzes Pulver, welches im Vakuum bei dunkler Rotglut keinen Sauerstoff verliert. Der Betrag des aufgenommenen Sauerstoffs (etwa 1000 Volume) war etwa der anderthalbfache, als der Formel Pd_2O entspricht, und wäre die Erhitzung genügend ausgedehnt worden,

---

[1]) Mitgeteilt von den Verfassern aus den Proceed. of the Royal Society vom 16. Dezember 1897.

so hätte sich voraussichtlich alles Palladium in das Oxyd *PdO* verwandelt.

In Berührung mit Wasserstoffgas nimmt Palladiumschwarz über 1000 Volume auf, von denen indessen nur 873 Volume wirklich okkludiert worden sind; der Rest hat zur Oxydation des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs im Palladiummohr gedient. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der unmittelbaren gravimetrischen Messung.

Von dem eingeschlossenen Wasserstoff konnten etwa 92 % langsam bei gewöhnlicher Temperatur ausgepumpt werden; fast der ganze Rest ging bei 444° fort. Die Steigerung des Wasserstoffdruckes von einer Atmosphäre auf 4·6 Atmosphären hatte bei gewöhnlicher Temperatur keinen Einfluss auf die aufgenommene Menge.

Der reine Palladiumschwamm, der nach dem vorstehenden Versuch in der Röhre zurückgeblieben war, nahm 852 Volume Wasserstoff auf, von denen etwa 98 % bei gewöhnlicher Temperatur im leeren Raum abgegeben wurden.

Frische Palladiumfolie verhielt sich in besonderer Weise. Anfänglich nahm sie überhaupt kaum Wasserstoff auf, als sie in diesem Gase erhitzt und darin abgekühlt wurde. Deshalb wurde sie mehrere Male elektrolytisch mit Wasserstoff geladen und wieder entladen, doch versagte sie hartnäckig die Aufnahme von Wasserstoffgas in einer Atmosphäre dieses Gases.

Nach starkem Erhitzen im Gebläse, wobei sie wahrscheinlich oxydiert und bei noch höherer Temperatur wieder reduziert worden war, wurde sie wieder in das Versuchsrohr gebracht. Sie nahm alsbald eine merkliche Menge Wasserstoff auf, und als die Temperatur auf 100° bis 140° gehalten wurde, nahm sie langsam weitere Mengen auf. Als dann Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur erfolgte, wurden weitere Mengen aufgenommen, und schliesslich ergab sich eine Aufnahme von 846 Volumen, d. h. ungefähr die gleiche Menge, wie Mohr oder Schwamm.

Der von Palladiumfolie aufgenommene Wasserstoff wird sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abgegeben, bei 100° jedoch schnell und nahezu vollständig.

Die ausführliche Abhandlung enthält einige Versuche, dieses ausserordentliche Verhalten der Palladiumfolie zu erklären.

Die bei der Aufnahme des Wasserstoffs durch Palladiumschwarz entwickelte Wärme wurde mit einem Eiskalorimeter (Zimmertemperatur 20° bis 25°) in etwa derselben Weise gemessen, wie das bei den entsprechenden Versuchen mit Platinschwarz geschah, also unter Vermeidung der Irrtümer, die durch den vorhandenen Sauerstoff bedingt sind.

Die Angabe von Favre, dass die aufeinanderfolgenden Anteile des eingeschlossenen Wasserstoffs mit nahezu gleicher Wärmeentwicklung aufgenommen werden, wurde bestätigt; auf 1 g eingeschlossenen Wasserstoff wurden 46·4 K. entwickelt.

Die Verfasser nehmen an, dass dieser Wert auf 1% richtig ist, und vergleichen ihn mit den verschiedenen Werten, die von Favre gefunden und von Moutier und Dewar berechnet worden sind.

Rechnet man die äussere Arbeit bei der Absorption des Wasserstoffs an, so wird die Wärmeentwicklung für 1 g aufgenommenen Wasserstoffs + 43·7 K.

Ebenso wurde die Wärmeentwicklung bei der Aufnahme von Sauerstoff bestimmt und gleich + 11·2 K. für 1 g Wasserstoff gefunden.

Berechnet man den Werth auf 16 g Sauerstoff, so findet man ihn zwischen denen liegend, welche Thomsen für die Bildungswärme des wasserfreien Palladiumoxydes und des Oxyds im hydratischen Zustande gegeben hat, und entspricht daher der Bildung eines dieser Oxyde oder eines Gemenges beider. Jedenfalls ist die Zahl von der gleichen Grössenordnung, und beachtet man das Verhalten des Palladiummohrs in einer Atmosphäre von Sauerstoff beim Erhitzen, so unterstützt auch dies die Annahme, dass die Aufnahme des Sauerstoffs durch Palladiummohr (und vielleicht auch durch Platinmohr) ein wahrer Oxydationsvorgang ist.

Die Verfasser haben auch das Atomgewichtsverhältnis Palladium: Wasserstoff für die volle Beladung des Palladiums als Mohr, Schwamm und Folie berechnet und es mit den Zahlen verglichen, die Graham und Dewar mit Draht und Stücken erhalten hatten, die elektrolytisch mit Wasserstoff beladen wurden. Sie sind zu dem Ergebnis gekommen, dass unabhängig von der Form des Palladiums und der Art seiner Beladung mit Wasserstoff die aufgenommene Menge angenähert die gleiche ist und sich zwischen den Verhältnissen 1 : 1·37 und 1·47 bewegt.

Auch hat Hoitsema gezeigt, dass die Annahme von Troost und Hautefeuille bezüglich der Existenz einer Verbindung Pd_2H sich nicht bestätigt. Auch ist die Unveränderlichkeit der Aufnahmewärme über das ganze Absorptionsgebiet ein Widerspruch gegen die Annahme, dass eine Verbindung entsteht.

Die Zusammensetzung des vollständig geladenen Palladiumwasserstoffs entspricht nahe der zuerst von Dewar vorgeschlagenen Formel Pd_3H_2. Der wesentlichste und fast einzige Beweis für die Bildung einer bestimmten chemischen Verbindung liegt in der Annäherung der oben gegebenen Werte an das theoretische Verhältnis 1·5, das von der Formel Pd_3H_2 verlangt wird. Wenn auch Hoitsemas Versuche gleich-

falls gegen die Annahme von der Existenz einer Verbindung sprechen, so erachten doch die Verfasser die Beibringung unabhängiger weiterer Beweise für wünschenswert, und hoffen, später solche liefern zu können.

Schliesslich wurde dargethan, dass die Okklusionswärme des Wasserstoffs in Palladium und in Platin nicht für die gelegentlich geäusserte Ansicht sprechen, dass diese Wärme von der Verdichtung und Verflüssigung des Gases in den kapillaren Poren der absorbierenden Substanz herrührt oder eine Verflüssigungs-, bez. Erstarrungswärme darstellt.

Versuche über das Verhalten von atmosphärischer Luft einerseits und einigen nach chemischen Methoden gewonnenen Gasen andererseits bei Temperaturen von 350—500° unter dem Drucke einer Atmosphäre.

Von

H. Teudt.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Inhalt: § 1. Einleitung. — § 2. Anordnung der Versuche. — § 3. Fehlerquellen. — § 4. Versuche mit atmosphärischer Luft einerseits und mit auf chemischem Wege gewonnenem Sauerstoff und Stickstoff andererseits. — § 5. Vergleichung der Ergebnisse dieser Versuche mit den Resultaten früherer Forscher. — § 6. Versuch einer theoretischen Erklärung. — § 7. Versuche mit Luft, die bei einer Temperatur von 400—500° durch einen Thoncylinder diffundiert war, und mit Luft, die in Wasser gelöst und aus demselben durch Kochen und Evakuieren gewonnen war. — § 8. Rückblick.

§ 1. Einleitung.

Veranlassung zu folgenden Untersuchungen, deren Ergebnisse eine bisher unbekannte allotrope Modifikation des Elementes Stickstoff wahrscheinlich erscheinen lassen, gab ein von mir konstruiertes Luftthermometer mit nahezu konstantem Druck, D. R. P. Nr. 88882. Dieses Instrument gestattet, die beim Erwärmen aus dem Luftgefäss getriebene Luftmenge und somit auch die Temperatur desselben direkt, ohne dass man mit der Hand etwas an dem Instrument zu verstellen braucht, abzulesen. Seine Einrichtung ist in der nachfolgenden Patentschrift Nr. 88882 beschrieben.

„Während beim bekannten Luftthermometer der Druck, welchen das im Luftgefäss bei konstantem Volumen erhitzte Gas ausübt, gemessen und die Temperatur desselben dann berechnet wird, gestattet das den Gegenstand dieser Erfindung bildende Luftthermometer, die Volumenänderung des Gases bei angenähert konstantem Druck und somit die Temperatur unmittelbar zu messen.

Das Luftgefäss L steht durch eine Röhre R mit einem Gefäss A in Verbindung. In letzterem befindet sich Quecksilber, in welches eine Röhre B, die oben mit einer Erweiterung W versehen ist, eingetaucht ist. An diese schliesst sich die mit Skala versehene, möglich wagrecht gestellte Röhre M. Die Röhre B und ein Teil der Erweiterung W

sind mit Quecksilber, der Rest der Erweiterung mit Alkohol gefüllt. Der zwischen Luftgefäss und Messröhre sich befindende Teil des Thermometers ist das Neue an demselben.

Statt Quecksilber und Alkohol können auch andere Flüssigkeiten genommen werden, auch kann statt der Erweiterung W ein Gefäss zwischen B und M eingeschaltet werden.

Durch das im Luftgefäss erhitzte Gas wird nun der Alkohol in die Messröhre M getrieben, ohne dass die Länge der dazwischen sich befindlichen Quecksilbersäule und somit der auf dem Gase liegende Druck wesentlich geändert wird."

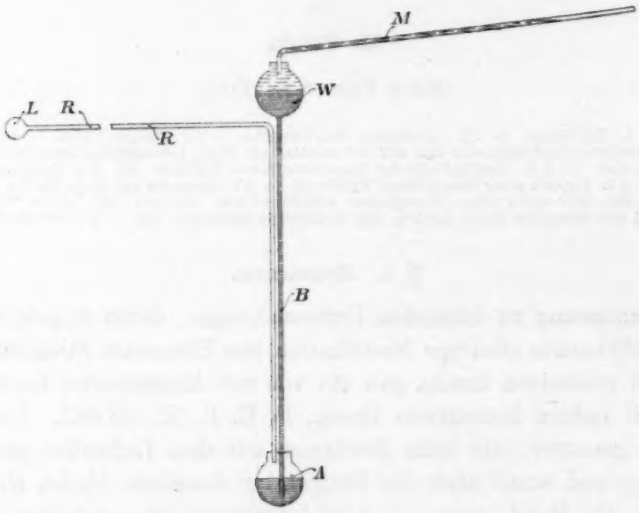


Fig. 1.

Folgendes Zahlenbeispiel möge zeigen, um wieviel sich der Druck, unter dem die Luft im Luftgefäss L steht, bei einer Erwärmung desselben von 0° auf 1000° ändern kann.

Das Luftgefäss L habe einen Inhalt von 12 ccm. Die beiden Erweiterungen der Röhre B, A und W mögen bei nahezu cylindrischer Form einen Durchmesser von 4 cm haben; die Röhre B selbst sei 76 cm lang. Beim Erwärmen des Luftgefässes L von 0° auf 1000° treten nun 9·4 ccm Luft aus diesem heraus, welche den Quecksilberspiegel in A um

$$\frac{9{\cdot}4}{4{\cdot}3{\cdot}14} = 0{\cdot}750 \text{ cm}$$

niedriger stellen. Um ebensoviel steigt derselbe dann in B, so dass die Länge der Quecksilbersäule um 1·50 cm zunimmt. Ausserdem ist nun

noch der Alkohol in die schräg gestellte Messröhre M getreten. Dieselbe habe einen lichten Durchmesser von 0·4 cm. Die Länge der in sie gestiegenen Alkoholsäule beträgt dann

$$\frac{9{\cdot}4}{0{\cdot}04{\cdot}3{\cdot}14} = 74{\cdot}8 \text{ cm}.$$

Die Neigung der Messröhre betrage 1/10, dann ist der in cm Quecksilbersäule gemessene Druck, welchen die Alkoholsäule ausübt,

$$\frac{74{\cdot}80}{10{\cdot}13{\cdot}6} = 0{\cdot}6 \text{ cm}.$$

Der auf dem Luftgefäss L liegende Druck ist um 1·5 plus 0·6 = 2·1 cm vermehrt. Dies ist so wenig, dass durch einen so geringen Überdruck keine Depressionen bei hohen Temperaturen zu befürchten sind. Das Instrument ist übrigens hauptsächlich für solche Fälle in der Industrie bestimmt, bei welchen es weniger auf sehr genaue, als schnelle und bequeme Bestimmung hoher Temperaturen, z. B. bei den Winderhitzern der Hochöfen, ankommt. Es lässt sich indessen mit ihm auch, falls man eine etwaige Temperaturveränderung der Luft im Gefäss A in Rechnung zieht, jede beliebige Genauigkeit erreichen.

Von einem Berliner Glasbläser hatte ich nun ein derartiges Instrument herstellen lassen, an welchem ich eine Pyrometerkugel aus der königlichen Berliner Porzellanmanufaktur mittels eines Gummischlauches luftdicht ansetzte. Dann brachte ich dieselbe in einen Verbrennungsofen, wie man ihn zu Elementaranalysen benutzt, und erwärmte denselben. Das Thermometer gab jede Schwankung der Temperatur, die ich hervorrief, sogleich an. Nahm ich eine Kachel fort, so sank die Alkoholsäule; stellte ich dann an die Stelle eine neue, noch kalte Kachel, so sank sie erst weiter, um sich nachher wieder auf ihren zuerst angenommenen Stand einzustellen.

Es kam nun darauf an, das Thermometer zu aichen. Zu diesem Zweck musste der Inhalt des Pyrometergefässes genau bestimmt werden. Letzteres lief in eine etwa 40 cm lange enge Kapillare aus und war inwendig nicht glasiert. Da ich ein solches Gefäss zur Bestimmung des Volumens nicht gern mit einer Flüssigkeit füllen wollte, verfuhr ich in der Weise, dass ich in das zwischen zwei verschiedenen Temperaturen aus demselben tretende Luftquantum mass und aus demselben das gesuchte Volumen berechnete. Dabei fand ich nun zu meiner Überraschung, dass dies in dieser Weise berechnete Volumen verschiedene Werte ergab, und zwar wurden die letzteren, sobald die Temperatur 300° überschritt, erheblich grösser, als bei Bestimmungen, die bei niedriger Temperatur vorgenommen wurden. Um diese Erscheinung ge-

nauer zu prüfen, und um festzustellen, ob sie auf fehlerhaften Versuchen beruhe, oder ob sie einen natürlichen Grund habe, traf ich folgende Versuchsanordnung:

§ 2. Anordnung der Versuche.

Die Schwierigkeit, welche bei allen Messungen höherer Temperaturen dadurch entsteht, dass es nicht leicht ist, einen grösseren Raum auf völlig gleiche Temperatur zu bringen, (da man in solchen Fällen nicht wie beim Bestimmen niedriger Temperaturen durch Umrühren irgend einer Flüssigkeit, das gewünschte Ziel erreichen kann), habe ich bei nachfolgenden Versuchen dadurch vermieden, dass ich das Thermometer in das Gefäss, in welchem sich das zu untersuchende Gas befand, derart einführte, dass sich die Quecksilberkugel ungefähr in der Mitte des Gefässes befand.

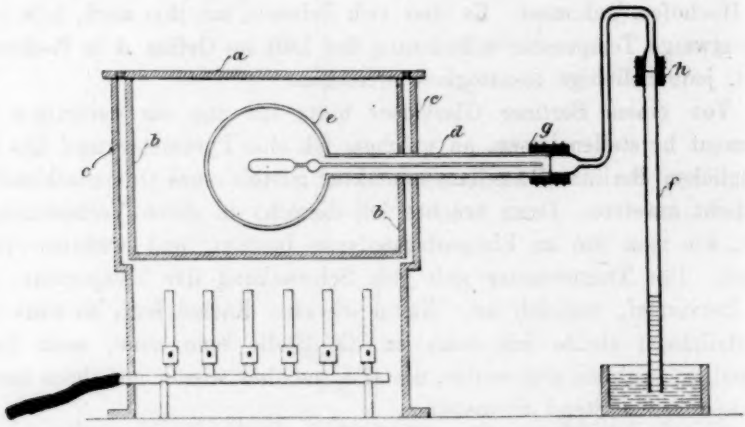


Fig. 2.

Der Hals *d* des Gefässes *e* hatte zu diesem Zweck einen solchen Durchmesser, dass man das Thermometer eben einschieben konnte, und hatte auch ungefähr die Länge des letzteren. Als Thermometer habe ich ein unter starkem Atmosphärendruck mit Stickstoff gefülltes, aus Jenenser Glas von Herrn Niehls, Schönhauser Allee Nr. 168, hergestelltes Instrument benutzt. Dasselbe war bis 550° geaicht, doch bin ich bei meinen Versuchen nie über 480° gegangen, weil ich fürchtete, das Glasgefäss könne in der Wärme deformiert werden und so eine Ursache zu falschen Resultaten entstehen. Übrigens konnte, wie weiter unten aus der Versuchsanordnung ersichtlich ist, zu Ende eines jeden Versuches leicht kontrolliert werden, ob eine Depression des erhitzten Glases

stattgefunden hatte oder nicht. War nun das Thermometer in das Glas eingeführt, so wurde der Hals desselben mittels eines Gummischlauches mit einer ebenso dicken Röhre verbunden, die an ihrem anderen Ende mit einer Kapillare verschmolzen war. Um die mit dem Gummischlauch hergestellten Verbindungen *g* bis *h* völlig luftdicht zu machen, wurde derselbe mit einem Bindfaden umwickelt und auf diese Weise das Gummi von allen Seiten fest an die Glaswandung gedrückt.

Durch diese stand nun das Gefäss *e* mit dem oberen Ende einer verkehrt stehenden, mit Wasser, Schwefelsäure oder Quecksilber gefüllten Bürette *f* in Verbindung. In letztere wurde nun die aus dem Glasgefäss durch Erhitzen verdrängte Luft getrieben, deren Volumen dann an der Bürette direkt abgelesen werden konnte. War während des Versuches der Apparat luftdicht geblieben, und war auch das Gefäss durch die Hitze nicht deformiert, so musste nach dem Erkalten die Flüssigkeitssäule in der Bürette denselben Stand wieder einnehmen, den sie vor Beginn des Versuches inne gehabt hatte, vorausgesetzt, dass sich Zimmertemperatur und Barometerstand in der Zeit nicht geändert hatten.

Die Erwärmung des Gefässes *e* geschah in einem für Gasfeuerung eingerichteten Ofen, welcher von Herrn Professor Weeren konstruiert war, um gleichförmige hohe Temperaturen zu erzielen.

Ein oben durch den Deckel *a* (vergl. Seite 116) verschliessbarer Kasten *b* war in einen doppelt so langen, ebenfalls aus Eisen bestehenden Kasten *c* eingehängt. In dem unteren Teil desselben befand sich ein Gestell mit 6 Bunsenbrennern. Die dort entstehende warme Verbrennungsluft steigt in den, zwischen den Wänden der eisernen Kasten befindlichen, engen Zwischenräumen an allen vier Seiten gleichmässig in die Höhe und entweicht durch an den Kanten angebrachte Löcher, so dass das Innere des Kastens *b* von den vier Seiten aus möglichst gleichmässig erwärmt wird. Um sowohl die stärkere Erwärmung von unten, als auch die Ausstrahlung nach oben hin möglichst zu vermindern, waren Deckel und Boden mit Asbestplatten belegt. Dasselbe war der Fall an den vier Aussenseiten des Ofens, um so die Ausstrahlung der Wärme in den ihn umgebenden Raum zu verhindern, da sich in demselben die Büretten befanden, in denen die durch Erwärmen der betreffenden Gefässe ausgetriebene Luft aufgefangen wurde.

§ 3. Fehlerquellen.

Die oben beschriebene Anordnung der Versuche sowohl als die Konstruktion der mir zur Verfügung stehenden Thermometer verursach-

ten bei diesen Versuchen einige leider nicht unbedeutende Fehlerquellen. Dieselben sollen an dieser Stelle erörtert und aus ihnen dann der grösstmöglichste Fehler berechnet werden. Derselbe ist jedoch nicht so gross, dass die bei den betreffenden Versuchen gefundenen Abweichungen von dem Gay-Lussac-Mariotteschen Gesetz durch denselben veranlasst sein könnten.

Eine Fehlerquelle wurde dadurch hervorgerufen, dass man bei dem oben beschriebenen Thermometer, abgesehen von dem Nullpunkt, welcher der Kontrolle wegen markiert war, nur Temperaturen von 180° an aufwärts auf der Skala verzeichnet waren, da man so die Anfangstemperatur, welche vor Beginn des Erhitzens in dem betreffenden Gefäss war, nicht messen konnte. Man war also statt dessen genötigt, die Temperatur der Umgebung zu nehmen. Jedoch konnte die Differenz dieser Temperaturen nur unbedeutend sein, da sich das Gefäss schon recht lange in dem betreffenden Raume befand. Mit Rücksicht auf diese Fehlerquelle habe ich die Anfangstemperatur immer auf ganze Grade abgerundet, infolgedessen der mögliche Fehler höchstens 1° betragen kann.

Der Fehler wird hier durch die Luftmenge verursacht, welche aus dem Gefäss tritt, wenn man dasselbe um eine dieser Temperaturdifferenz gleiche Temperatur erwärmt. Nehmen wir an, es seien 21° als Anfangstemperatur angegeben, während dieselbe in Wirklichkeit nur 20° betrug. Bei einer Erwärmung von 20 auf 21° treten 0·003 Teile des ursprünglichen Gefässinhaltes aus, folglich beträgt der Fehler 0·3 %. Eine weitere Fehlerquelle liegt im Thermometer. Nach einer Aichungstabelle, welche demselben beigegeben war, betrug dessen höchste Abweichung 6 %. Nun treten bei einer Erwärmung von 15° auf 370° 0·523 des Volumens, welches das Gefäss bei 0° enthält, aus, während bei einer Erwärmung von 15° auf 376° 0·527 austreten. Dies ergiebt einen möglichen Fehler von 0·4 %.

Die Summe dieser Fehlerquellen giebt demnach einen möglichen Fehler von 0·7 %. Die zuletzt besprochene Fehlerquelle fällt bei den Versuchen, bei welchen dasselbe Thermometer gebraucht wird, weg. Ebenso kommt aus demselben Grunde die an sich schon im Verhältnis zur Ausdehnung der Luft sehr kleine Ausdehnung des Gefässes bei den folgenden Versuchen nicht in Betracht.

Eine weitere Fehlerquelle von geringerer Bedeutung entsteht beim Reduzieren des in der Bürette aufgefangenen Gasvolumens auf 0°. Um nämlich dessen Temperatur festzustellen, hatte ich das Thermometer nicht in die Bürette, sondern neben dieselbe gestellt, so dass nicht die Temperatur der in der Bürette befindlichen, ausgetriebenen Luft, sondern

diejenige der dieselbe umgebenden Luft gemessen wurde. Jedoch kann diese Differenz unmöglich hoch gewesen sein, da die Bürette sich fortwährend in der betreffenden Atmosphäre befand. Ferner kann die Temperatur in der Bürette nur höher und nicht niedriger als die in ihrer Umgebung gewesen sein, da das in ihr aufgefangene Gas vorher wärmer gewesen war. Bei meinen Versuchen habe ich daher die Temperatur auch hier immer auf ganze Grade nach oben hin abgerundet. Berechnen wir nun den Fehler, der entstehen würde, wenn die Temperatur des Gases in der Bürette um 1° falsch bestimmt wäre. Es waren in der Bürette 77·2 ccm aufgefangen. Demnach beträgt die Reduktion auf 0°

1. bei 20° Zimmertemperatur $77{\cdot}2 - \frac{20.77{\cdot}2}{273} = 0{\cdot}566$ ccm
2. bei 21° „ $77{\cdot}2 - \frac{21.77{\cdot}2}{273} = 0{\cdot}594$ „

Differenz = 0·028 ccm.

Der Inhalt des Gefässes, aus dem die 77·2 ccm Luft beim Erwärmen von 17 bis 468° verdrängt waren, betrug 139·6 ccm. Der durch obengenannte Temperaturdifferenz mögliche Fehler beträgt also

$$\frac{0{\cdot}028.100}{139{\cdot}6} = 0{\cdot}02\ \%.$$

Die Berechnung der aus diesen Versuchen gewonnenen Resultate geschah folgendermassen:

Die in die Bürette getretene Luft, die unter Atmosphärendruck, vermindert um den Druck, welchen die Flüssigkeit in der Bürette ausübte, stand, wurde zuerst auf 76 cm Quecksilberdruck und die Temperatur von 0° umgerechnet. Zu den auf diese Weise erhaltenen Werten musste nun noch eine Korrektionsgrösse k hinzugefügt werden. Denn während durch die in die Bürette tretende Luft die Höhe h der dieselbe absperrenden Flüssigkeit auf die Höhe h verringert wurde, wurde der, auf der im Gefäss befindlichen Luft liegende, Druck vermehrt. Dadurch wurde aber deren Volumen vermindert. Diese Volumenverminderung musste natürlich berechnet und zu den vorher gefundenen auf 0° und 76 cm Quecksilbersäule reduzierten Werten addiert werden. In die so erhaltenen Werte wurde nun der in ccm ausgedrückte Inhalt des angewandten Gefässes dividiert, so dass auf diese Weise die Menge der aus dem Gefäss ausgetretenen Luft in Bruchteilen des Volumens ausgedrückt wurde, welches das Gefäss bei 0° und unter dem Druck einer 760 mm langen Quecksilbersäule fasste. Um nun die den von 0° an gerechneten aus dem Gefäss tretenden Luftmengen entsprechenden

Werte zu bekommen, musste schliesslich noch zu dem Erhaltenen die Menge addiert werden, die theoretisch aus dem Gefäss treten würde, wenn man dasselbe von 0° bis zur Anfangstemperatur erhitzte. Die so erhaltenen Resultate stimmten dann bei auf chemischem Wege gewonnenem Sauerstoff und Stickstoff mit den Werten überein, die auf einer Kurve lagen, welche durch die Gleichung $a = 1 - \frac{t + 273}{273}$ gegeben war, wo a die ausgetretene Menge und t die Temperatur bei dem betreffenden Versuch bedeutet[1]). Der Inhalt des Gefässes wurde aus den bei reinen Gasen oder den niedigeren Temperaturen ausgetretenen Gasgemengen nach obiger Formel berechnet.

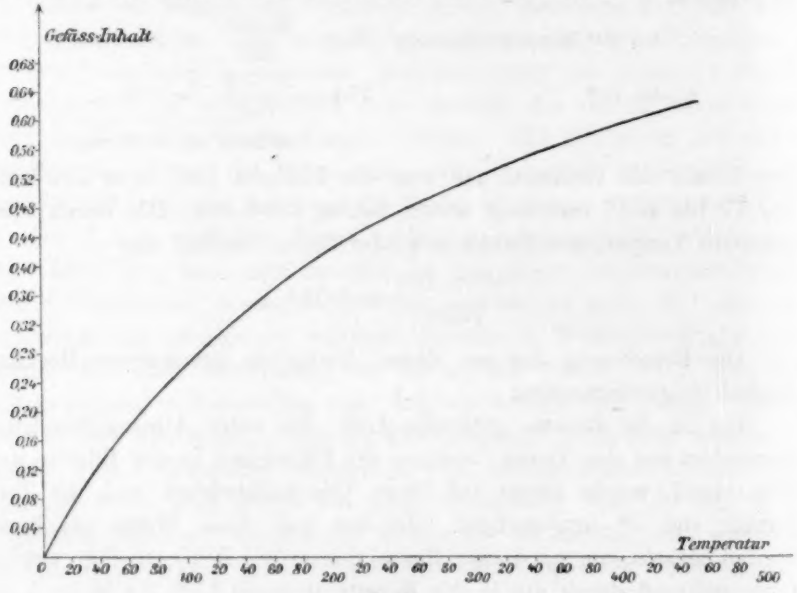


Fig. 3.

§ 4. Versuche mit atmosphärischer Luft einerseits und mit auf chemischem Wege gewonnenem Sauerstoff und Stickstoff andererseits.

Versuche mit Luft aus dem Laboratorium.

	Temperatur	Gefundene Menge	Berechnete Menge	Differenz
1. Probe.	303°	0·522	0·526	0·004
	356	0·569	0·567	0·002
	369	0·581	0·575	0·006
	408	0·614	0·598	0·016
	436	0·639	0.615	0·024

[1]) Siehe die obige Kurve, Fig. 3.

	Temperatur	Gefundene Menge	Berechnete Menge	Differenz
2. Probe.	308°	0·528	0·530	0·002
	367	0·585	0·573	0·012
	379	0·595	0·582	0·013
	442	0·644	0·618	0·026
	456	0·653	0·627	0·026
3. Probe.	291°	0·516	0·517	0·001
	318	0·539	0·537	0·002
	348	0·577	0·560	0·017
	373	0·614	0·578	0·034
	419	0·638	0·605	0·033
4. Probe.	325°	0·542	0·542	0·000
	363	0·575	0·570	0·705
	388	0·589	0·585	0·004
	234°	0·451	0·460	0·009
	250	0·479	0·478	0·001
	311	0·539	0·530	0·009
	398	0·610	0·592	0·018
	296°	0·582	0·518	0·006
	383	0·597	0·585	0·012
	402	0·615	0·595	0·020
5. Probe.	340°	0·562	0·554	0·008
	433	0·535	0·614	0·021
	443	0·643	0·618	0·025

Versuche mit Luft aus dem Garten der technischen Hochschule.

1. Probe.	388°	0·561	0·554	0·007
	379	0·594	0·581	0·013
	412	0·629	0·601	0·028
	468	0·664	0·632	0·032
	260°	0·487	0·487	0·000
	305	0·532	0·527	0·005
	380	0·596	0·582	0·014
	408	0·622	0·599	0·023
	470	0·664	0·634	0·030
	313°	0·532	0·533	0·001
	338	0·561	0·551	0·010
	390	0·605	0·588	0·017
	418	0·625	0·605	0·020
	468	0·661	0·632	0·029

	Temperatur	Gefundene Menge	Berechnete Menge	Differenz
2. Probe.	281°	0·506	0·506	0·000
	305	0·534	0·527	0·007
	390	0·608	0·588	0·020
	410	0·629	0·603	0·026
	290°	0·518	0·514	0·004
	309	0·531	0·530	0·001
	390	0·610	0·588	0·022
	411	0·632	0·600	0·032
	460	0·661	0·628	0·033
	323°	0·570	0·541	0·029
	347	0·588	0·560	0·028
	381	0·609	0·582	0·027

Versuche mit Stickstoff, der aus Kaliumnitrit gewonnen war.

270°	0·497	0·596	0·001
348	0·553	0·560	0·007
409	0·603	0·598	0·005
466	0·630	0·630	0·000
280°	0·504	0·508	0·004
320	0·535	0·538	0·003
402	0·599	0·596	0·003
440°	0·616	0·618	0·002
476	0·635	0·637	0·002

Versuche mit Sauerstoff, der aus Mangansuperoxyd gewonnen war.

368°	0·576	0·574	0·002
400	0·594	0·594	0·000
257°	0·480	0·484	0·004
308	0·529	0·529	0·000
360	0·569	0·568	0·001
478	0·644	0·535	0·009
254°	0·481	0·481	0·000
365	0·570	0·572	0·002
400	0·600	0·594	0·006

§ 5. Vergleichung der Ergebnisse dieser Versuche mit den Resultaten früherer Forscher.

Die hier aufgezählten Versuche zeigen die überraschende Thatsache, dass sich atmosphärische Luft bei höheren Temperaturen stärker

ausdehnt, als es das Gay-Lussac-Mariottesche Gesetz fordert, wenn man sie erwärmt, ohne den auf ihr liegenden Druck zu erhöhen, während die sie bildenden Gase Sauerstoff und Stickstoff dieses Verhalten nicht zeigen, vorausgesetzt, dass sie aus ihren Verbindungen auf chemischem Wege gewonnen sind.

Bemerkenswert ist dabei, dass die durch diese Dissociation verursachte Abweichung vom Gay-Lussacschen Gesetz bei der im Laboratorium befindlichen Luft imner dieselbe war, bei 400° etwa 2%, bei 450—460° etwa 3%, während die aus dem Garten der technischen Hochschule gewonnene Luft teilweise ein anderes Verhalten zeigte.

Bevor ich jedoch eine theoretische Erklärung dieser Entdeckung versuche, will ich darthun, dass diese von mir erhaltenen Resultate mit früheren Untersuchungen keineswegs im Widerspruch stehen. Derartige Arbeiten sind bekanntlich häufig ausgeführt worden, einmal um die Gesetze, welche das Verhältnis von Volumen, Temperatur und Druck bei Gasen regeln, zu bestimmen, andererseits aber umgekehrt, um mit Hilfe dieser Gesetze hohe Temperaturen zu messen.

Bei den Versuchen, welche zur Feststellung und Prüfung des Gay-Lussacschen Gesetzes zuerst von T. Mayer und Gay-Lussac, später von Rudberg, Magnus, Regnault und Jolly ausgeführt sind, wurde die Ausdehnung der Gase ohne Druckerhöhung nur bei Temperaturen gemessen, die unterhalb der oben genannten Dissociationstemperatur liegen. Misst man aber die Druckerhöhung bei konstantem Volumen, so steht die untersuchte Gasmasse bei 400° schon unter einem Druck von ca. 2·5 Atmosphären, vorausgesetzt, dass man das Luftgefäss nicht vor Beginn des Versuches teilweise evakuiert hat. Es ist nun sehr gut möglich, dass ein Körper, welcher unter dem Druck von einer Atmosphäre dissociiert, unter einem zwei- bis dreimal so grossen Druck seinen Zustand unverändert beibehält.

Was die Versuche anbetrifft, welche zur Messung hoher Temperaturen mittels des Luftthermometers unternommen wurden, so möchte ich auf eine Bemerkung aufmerksam machen, welche Holborn und Wien (Ann. 92) bei einer derartigen Untersuchung gemacht haben. Diese war zur Vergleichung eines Thermoelementes, welches einerseits aus einem Platindrahte, andererseits aus dem Drahte einer Platinrhodiumlegierung bestand, mit dem Luftthermometer angestellt. In dieser Abhandlung heisst es wörtlich:

„Nachdem der ganze Apparat gereinigt und zusammengesetzt und das Manometer mit reinem Quecksilber gefüllt war, wurde das Luftthermometergefäss vollständig getrocknet. Für diesen Zweck war

eine zweite Kapillare, durch die der eine Draht des Thermoelementes nach aussen geführt wurde, von grossem Vorteil. Sie war anfangs noch offen und wurde mit einem Wassergebläse verbunden, das 24 Stunden langsam, aber ununterbrochen trockene Luft durch das Gefäss aussaugte. Die zum Trocknen bestimmte Luft ging zunächst durch eine Vorlage mit Kalilauge, um die Kohlensäure festzuhalten, dann über mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke, und weiter dann durch mit Chlorcalcium gefüllte Röhren. Daran schloss sich ein Gefäss, auf dessen Boden Phosphorsäureanhydrid lag. Sein Volumen fasste noch so viel Luft, als zur Füllung des Thermometergefässes ausreichte. Auf diese Weise gelangte nur solche Luft in das Thermometer, die vorher durch längeres Stehen über Trockenmittel von aller Feuchtigkeit befreit war. Das Luftthermometer wurde alsdann vollständig evakuiert und dabei möglichst hoch erhitzt, doch nicht bis zur Grenze, an der das Porzellan weich wird. Nur auf diese Weise konnten die noch im Porzellangefässe befindlichen Ofengase vollständig beseitigt werden. Darauf wurde die Füllung vorgenommen und abgesperrt. Trotz aller dieser Vorsichtsmassregeln ergab sich, dass die erste Beobachtungsreihe nach jeder frischen Füllung nicht brauchbar war, weil die Werte einen unregelmässigen Verlauf nahmen, und die Abweichungen die sonstigen mittleren Fehler übertrafen. Die weiteren Reihen stimmten dann mit einander in der angegebenen Grenze überein. Der Grund für dieses eigentümliche Verhalten lässt sich nicht bestimmt angeben."

Leider geben die Verf. dieser Arbeit nicht an, welcher Art und wie gross die bei ihren Versuchen beobachteten Abweichungen waren, doch scheint es mir zweifellos, dass sie mit den von mir gefundenen identisch sind.

§ 6. Versuch einer theoretischen Erklärung.

Eine solche Abweichung vom Gay-Lussac-Mariotteschen Gesetz, wie sie atmosphärische Luft bei den im Vorhergehenden angegebenen Versuchen zeigte, lässt sich bekanntlich nur durch eine Dissociation eines in derselben vorhandenen Gases erklären. Die Grösse dieser Abweichung betrug bei 450° etwa drei Volumprozente; bei höheren Temperaturen konnte ich leider keine Versuche anstellen.

Da bei dieser Temperatur laut Kurve auf Seite 120 nur noch 0·39 Teile des ursprünglichen Volumens bei 0° im Gefäss zurück ge-

blieben sind, so würden, wenn die ganze Gasmasse, welche zu Anfang des Versuches im Gefäss vorhanden war, auf die betreffende Temperatur erhitzt worden wäre, $300/39 = 7{\cdot}7\ \%$ der Luftmenge zuviel ausgetreten sein. Demnach müssten mindestens acht Volumprozente von einem Körper in der Luft vorhanden sein, dessen Moleküle unter den gegebenen Bedingungen je in zwei Atome zerfielen, oder $6\ \%$, wenn die Moleküle desselben in drei Atome zerfielen u. s. w.

Was nun die Natur dieses merkwürdigen Körpers betrifft, so würde er entweder einer von den bisher in der Luft bekannten Körpern sein können, also Stickstoff, Sauerstoff, Argon, Wasserdampf oder Kohlensäure, oder man wäre genötigt, die Existenz eines bisher noch unbekannten Körpers in der Luft anzunehmen. Nun ist aber in jüngster Zeit gerade bei der Entdeckung des Argons von Lord Rayleigh und Ramsay die atmosphärische Luft gewichtsanalytisch genau untersucht worden. Die Dichte dieses neu aufgefundenen Körpers war von seinen Entdeckern in ausgezeichneter Übereinstimmung auf 19·940 ($O = 16$) festgesetzt, wobei dieselbe von Ramsay an einem Gase, das nur nach der Magnesiummethode gewonnen war, bestimmt war, während Lord Rayleigh seine Dichtebestimmung an einem Gase ausgeführt hatte, das nur nach der Funkenmethode hergestellt war. Das Molekulargewicht des Argons beträgt demnach 39·88. Berechnet man aus dieser Dichte des Argons, seinem bekannten Gehalte an atmosphärischem Stickstoff und aus der Dichte des reinen Stickstoffs die Dichte des atmosphärischen Stickstoffs, so erhält man für diese Zahl 1·2574, während der von Lord Rayleigh experimentell gefundene Wert 1·2572 beträgt. Demnach wäre, vorausgesetzt dass die Resultate dieser beiden bedeutenden Forscher richtig sind, das Vorhandensein eines weiteren noch unbekannten Körpers von einem anderen spezifischen Gewicht, als dem des Stickstoffs vollständig ausgeschlossen (siehe Mugdan: Argon und Helium. Sammlung chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. 1896; ferner Kellas, Chem. News **72**, 308; und auch Schlösing, Compt. rend. **121**, 606).

Dass der Körper nicht mit chemischem Stickstoff oder Sauerstoff identisch ist, zeigen die auf Seite 122 angegebenen Resultate. Die weit geringeren Abweichungen, welche die dort gefundenen Werte von den berechneten zeigen, sind vielleicht darauf zurückzuführen, dass der betreffende Körper eine sehr starke Löslichkeit in Wasser zeigt. Die untersuchten Gase hatten aber in einem Gasometer über Wasser gestanden, und aus diesem wird ein Teil des gelösten Körpers in sie diffundiert sein.

Die grosse Löslichkeit desselben im Wasser würde auch das Ergebnis einiger Versuche erklären, welche mit zwei verschiedenen Proben atmosphärischer Luft vorgenommen wurden, die gleich nach einem Regen aus dem Garten der technischen Hochschule genommen war. Nur in diesem Falle zeigte atmosphärische Luft abweichend von allen anderen vom Verfasser gemachten Beobachtungen ein dem Gay-Lussac-Mariotteschen Gesetze entsprechendes Verhalten.

Versuche mit atmosphärischer Luft, welche gleich nach einem Regen aus dem Garten der technischen Hochschule genommen worden war.

	Temperatur	Gefundene Menge	Berechnete Menge	Differenz
1. Probe.	324°	0·536	0·541	0·005
	347	0·557	0·560	0·003
	371	0·572	0·576	0·004
	405	0·600	0·598	0·002
	293°	0·517	0·518	0·001
	318	0·533	0·537	0·004
	370	0·572	0·576	0·003
	403	0·597	0·597	0·000
	450	0·634	0·622	0·012
2. Probe.				
	289°	0·513	0·512	0·001
	341	0·534	0·556	0·002
	402	0·597	0·595	0·002
	423	0·615	0·608	0·007

Dass die Abweichung nicht von dem in der atmosphärischen Luft befindlichen Sauerstoff herrühren kann, wird dadurch bewiesen, dass Luft, aus welcher der Sauerstoff mittels einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure entfernt war, dieselbe Abweichung zeigte, wie folgende Tabelle und die am Schlusse dieser Arbeit angeführten Versuche mit Luft, die im Wasser absorbiert gewesen, und aus welcher der Sauerstoff vor dem Erwärmen auf dieselbe Art entfernt war, zeigen.

Versuche, welche mit Luft nach Entfernung ihres Sauerstoffs angestellt wurden.

268°	0·491	0·494	0·003
326	0·550	0·542	0·008
407	0·616	0·598	0·018
445	0·648	0·620	0·028
285°	0·507	0·510	0·003
365	0·579	0·572	0·007
420	0·631	0·606	0·025

Temperatur	Gefundene Menge	Berechnete Menge	Differenz
267°	0·494	0·495	0·001
290	0·515	0·514	0·001
370	0·586	0·576	0·010
411	0·618	0·600	0·018
458	0·659	0·628	0·031

Dass in diesen Tabellen die gefundenen Werte von den berechneten ungefähr gerade so stark abweichen, wie bei der gewöhnlichen Luft mit Sauerstoff, und nicht, wie man eigentlich erwarten sollte, um $\frac{1}{4}$ ihres Wertes stärker, liegt vielleicht daran, dass ein Teil des in Frage stehenden Körpers bei der Absorption des Sauerstoffes sich ebenfalls in Lösung des pyrogallussauren Alkalis löste. Da letztere Flüssigkeit auch sämtliche Kohlensäure absorbierte, ist es auch ausgeschlossen, dass die Abweichung von derselben herrührte. Übrigens ist ihre Menge in der atmosphärischen Luft auch zu gering, um eine grosse Differenz von den berechneten Werten zu veranlassen. Die Annahme, dass Wasserdampf die normale Abweichung verursachen könne, wird dadurch widerlegt, dass chemischer Stickstoff und Sauerstoff, auch wenn sie mit Wasserdampf gesättigt waren, diese Abweichung nicht zeigten.

Es bleibt nun nur noch von den bis jetzt in der Luft vorhandenen Körpern der zuletzt bekannt gewordene und in Bezug auf seinen Charakter noch am wenigsten erforschte, das Argon, übrig. Dass jedoch von demselben die in Frage stehende Abweichung herrührt, dürfte bei dem so indifferenten Verhalten dieses Körpers kaum anzunehmen sein. Da seine Menge nur 0·94 Volumenprozente der atmosphärischen Luft ausmacht, so müssten die Moleküle dieses Körpers mindestens aus 7 Atomen bestehen, was bei dem Verhältnis der spezifischen Wärmen dieses Gases nicht zu erwarten ist.

Ferner ist Argon in Wasser und infolgedessen auch in einer wässerigen Lösung von pyrogallussaurem Alkali nicht leicht löslich, ich müsste also bei den Versuchen, die ich mit Luft, welche ich mittels pyrogallussauren Alkali von Sauerstoff und Kohlensäure befreit hatte, eine grössere Abweichung gefunden haben, als bei der sauerstoffhaltigen Luft, wenn die betreffende Erscheinung vom Argon abhinge.

Sämtliche in dem Vorhergehenden mitgeteilte Beobachtungen lassen sich indessen leicht erklären, wenn man annimmt, dass es zwei verschiedene Modifikationen des Elementes Stickstoff giebt, von denen die eine grosse Neigung zeigt, bei höherer Temperatur in mehrere Atome zu dissociieren, während bei der anderen die Bindung der Atome zum Molekül eine weit innigere und festere ist. Die letztere würde

zugleich diejenige sein, welche auf chemischem Wege aus den verschiedenen Stickstoffverbindungen gewonnen wird, während erstere in der atmosphärischen Luft vorhanden ist.

Die Stellung des Stickstoffs im periodischen System zwischen Kohle und Sauerstoff einerseits und als erstes Glied der Elemente der Phosphorgruppe andererseits lässt eine allotrope Modifikation des Stickstoffs erwarten und wahrscheinlich erscheinen. Die beiden Modifikationen des Stickstoffs müssten sich auch ähnlich wie die des Phosphors durch Erhitzen in einander umwandeln lassen. Diese Annahme erklärt auch die Seite 124 erwähnte, von Holborn und Wien gemachte Beobachtung, dass atmosphärische Luft, wenn sie zum erstenmal erwärmt wird, sich nicht dem Gay-Lussac-Mariotteschen Gesetze gemäss verhält, während sie sich bei den in weiteren Versuchen erfolgenden Erwärmungen diesem Gesetze gemäss ausdehnt.

§ 7. Versuche mit Luft, die bei Temperaturen von 400—500° durch einen Thoncylinder diffundiert war, und mit Luft, die in Wasser gelöst und aus demselben durch Kochen und Evakuieren gewonnen war.

Es ist nun noch die Frage zu entscheiden, ob der in der Luft vorhandene Stickstoff ganz oder teilweise aus der leicht dissociierbaren Modifikation besteht. Wäre letzteres der Fall, so wäre es natürlich nicht möglich, den Prozentgehalt derselben in der Luft durch dazu geeignete Verfahren zu vermehren und so die Abweichung zu vergrössern. Letzteres hat der Verfasser auf zwei verschiedenen, voneinander unabhängigen Wegen versucht.

Einen Weg zur Erreichung dieses Zieles bot ihm das verschiedene Molekulargewicht des einatomigen und des zweiatomigen Stickstoffs bei hohen Temperaturen. Verfasser sog nämlich auf 400—500° erwärmte Luft mittels einer Wasserluftpumpe durch einen porösen Thoncylinder. Letzterer befand sich in dem oben Seite 116 beschriebenen Ofen; statt des eisernen Deckels war bei diesem Ofen eine Asbestplatte benutzt, in welche ein kreisrundes Loch von dem Durchmesser des Cylinders geschnitten war. Durch dieses Loch hindurch ragte derselbe etwa 10 cm aus dem Ofen hervor und war oben mit einem Korke luftdicht verschlossen. Der obere nicht im Ofen befindliche Teil des Thoncylinders war mit Wasserglas getränkt, und auf diese Weise dessen Poren für Luft undurchdringlich gemacht. Mittels einer durch den Kork gehenden Glasröhre wurde nur der Inhalt des Thoncylinders mit einer

Saugflasche verbunden und aus dieser mit einer Wasserluftpumpe Luft gesogen. Durch den unglasierten, im Ofen auf 400—500° erhitzten Teil des Thoncylinders hindurch wurde auf diese Weise Luft in die Flasche gesogen, welche infolge der Diffusion durch den Thoncylinder einen grösseren Prozentsatz des dissociierbaren Stickstoffs enthalten musste als gewöhnliche Luft. Jedoch gaben die Versuche, welche mit der so behandelten Luft vorgenommen waren, ziemlich unregelmässige Resultate und zeigten nur dann eine erheblich grössere Abweichung als gewöhnliche Luft, wenn die vorhergegangene Diffusion durch den Thoncylinder längere Zeit, etwa einen Tag lang, gedauert hatte, nämlich bei den Proben 1 und 8.

Versuche mit Luft, die bei 400° durch einen Thoncylinder gesogen war.

	Temperatur	Gefundene Menge	Berechnete Menge	Differenz
1. Probe.	327°	0·569	0·545	0·024
	298	0·555	0·520	0·038
	360	0·612	0·568	0·044
	427	0·649	0·610	0·039
	280	0·533	0·504	0·029
	393	0·620	0·590	0·030
	446	0·671	0·620	0·051
	475	0·691	0·635	0·056
	316	0·549	0·536	0·013
	367	0·593	0·573	0·020
	386	0·610	0·588	0·028
	445	0·651	0·620	0·031
2. Probe.	302	0·526	0·524	0·002
	348	0·577	0·560	0·017
	399	0·607	0·593	0·014
3. Probe.	330°	0·560	0·547	0·013
	350	0·577	0·561	0·016
	405	0·621	0·598	0·023
	310°	0·534	0·530	0·004
	345	0·565	0·557	0·008
	400	0·606	0·594	0·012
4. Probe.	335°	0·562	0·550	0·012
	432	0·641	0·612	0·029
5. Probe.	326	0·556	0·544	0·012
	344	0·579	0·558	0·021
	375	0·622	0·579	0·043

	Temperatur	Gefundene Menge	Berechnete Menge	Temperatur
	307	0·537	0·529	0·008
	340	0·556	0·555	0·001
	400	0·623	0·594	0·029
	325°	0·552	0·542	0·001
	398	0·626	0·593	0·032
6. Probe.	310	0·539	0·530	0·009
	395	0·603	0·591	0·012
	457	0·654	0·628	0·026
	365°	0·587	0·572	0·015
	391	0·606	0·589	0·017
	432	0·634	0·614	0·020
	483	0·668	0·639	0·029
7. Probe.	342°	0·568	0·557	0·011
	374	0·593	0·577	0·016
	410	0·627	0·600	0·027
8. Probe.	341°	0·576	0·555	0·021
	370	0·611	0·576	0·035
	397	0·631	0·593	0·038

Eine zweite Möglichkeit, den Prozentgehalt des die Abweichungen verursachenden Körpers in der Luft zu vermehren, wurde durch die leichte Löslichkeit desselben im Wasser gegeben, da die in letzterer gelöste Luft mehr von der leicht dissociierbaren Modifikation des Stickstoffs enthielt, als von der beständigeren. Zu diesem Zweck wurde atmosphärische Luft mittels einer Saugpumpe durch eine mit Wasser gefüllte Flasche gesogen und aus diesem Wasser die zu untersuchende Luft durch Kochen oder Evakuieren gewonnen.

Versuche mit Luft, die im Wasser gelöst gewesen war, nach Entfernung des Sauerstoffs.

1. Probe.	290°	0·536	0·514	0·022
	339	0·584	0·553	0·031
	367	0·608	0·573	0·035
	418	0·655	0·604	0·051
2. Probe.	323°	0·568	0·041	0·007
	351	0·593	0·563	0·030
	387	0·625	0·588	0·037
	421	0·650	0·607	0·043
	332°	0·577	0·548	0·029
	369	0·608	0·575	0·033
	400	0·637	0·594	0·043
	449	0·687	0·621	0·066

Die erste Probe war durch Evakuieren, die zweite durch Kochen gewonnen.

Vielleicht gehört auch jener Rest Stickstoff, der immer im Wasser zurückbleibt, mag man dasselbe noch solange heftig kochen oder noch so stark evakuieren, zu der in dieser Arbeit vermuteten Modifikation dieses Elementes.

§ 8. Rückblick.

Zum Schluss dieser Arbeit möchte Verfasser nun noch einmal die von ihm gefundenen experimentellen Ergebnisse seiner Untersuchung zusammenstellen:

1. Erhitzt man atmosphärische Luft, ohne den auf ihr liegenden Druck zu erhöhen, so folgt dieselbe dem Gay-Lussac-Mariotteschen Gesetze bei Temperaturen über 350° nicht mehr, sondern dehnt sich erheblich stärker aus, als dieses Gesetz fordert. Die Abweichung beträgt bei 400° etwa 2 %, bei 450° etwa 3 %.

2. Wird Kohlensäure und Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft entfernt, so zeigt letztere dieselbe Abweichung, als wenn diese Körper vorhanden sind.

3. Nach chemischen Methoden gewonnener Sauerstoff oder Stickstoff zeigte beim Erwärmen diese Abweichung vom Gay-Lussac-Mariotteschen Gesetz nicht.

4. Atmosphärische Luft, welche gleich nach einem Regen untersucht wurde, zeigte im Gegensatz zu den übrigen, mit atmosphärischer Luft angestellten, Versuchen keine Abweichung.

5. Bei Luft, welche im Wasser gelöst gewesen und aus demselben durch Kochen oder Evakuieren gewonnen, und ebenso bei Luft, welche bei einer Temperatur von 400° durch einen porösen Thoncylinder diffundiert war, zeigten die gefundenen Abweichungen eine andere Grösse als bei gewöhnlicher atmosphärischer Luft.

Endlich möchte ich noch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Weeren meinen Dank für das liebenswürdige Entgegenkommen und die wertvollen Winke aussprechen, mit denen er mich bei der Ausführung meiner Versuche in dem ihm unterstellten metallurgischen Laboratorium der technischen Hochschule Berlin unterstützt hat.

Perborate und ihre Konstitution.

Von

S. Tanatar.

In der letzten Zeit hat man manche höhere Oxydationsstufen der säurebildenden Elemente aufgefunden. Obgleich diese „Übersäuren" selten frei existieren, so bilden sie doch ziemlich beständige Salze. In diese Reihe gehören: Überschwefelsäure, Überwolframsäure, Überzinnsäure, Überuransäure, Überkohlensäure. Einige Chemiker sind geneigt[1]), die Salze dieser Säuren als Verbindungen der Peroxyde der Metalle mit Peroxyden der säurebildenden Elemente anzusehen und ihnen einen von dem der anderen Salze verschiedenen Charakter zuzuschreiben. Aber schon die Existenz der Ammoniumsalze jener Übersäuren scheint mir dafür zu sprechen, dass die Salze wie gewöhnlich konstituiert sind und nicht die Verbindungen der Peroxyde vorstellen. Denn wenn auch, nach Angaben Fairleys[2]) eine Verbindung des Ammoniumperoxyds mit Silberperoxyd und nach Melikoff und Pissarjewsky[3]) eine Verbindung desselben Peroxyds mit Wasserstoffperoxyd existieren, so sind doch diese Verbindungen so unbeständig, dass man an die verhältnismässig grosse Beständigkeit der Verbindungen dieses Peroxyds mit ebenso unbeständigen Peroxyden der säurebildenden Elemente kaum glauben kann. In der Absicht, solche Salze zur Aufklärung ihrer Konstitution thermochemisch zu untersuchen, suchte ich nach ähnlichen aber den Anforderungen der thermochemischen Untersuchung mehr entsprechenden Salzen. Es gelang mir, Perborate aufzufinden, die dazu sehr geeignet erschienen.

Natriumperborat entsteht bei der Elektrolyse einer konzentrierten Lösung des Natriumorthoborats und noch leichter bei der Oxydation einer wässerigen Lösung des Natriumorthoborats mit Wasserstoffsuperoxyd. Ich nehme 20 g Borax und 4 g *NaOH*, löse in wenig Wasser und setze 120 ccm 3 %iges Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Nach einiger

[1]) Vergl. Mendelejew (Grundzüge der Chemie) über Peroxyde.

[2]) Journal of the chemic. society (2) **31**, 227.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. (1897) Man könnte diese Verbindung auch als eine Verbindung des Ammoniaks mit Wasserstoffhyperoxyd ansehen.

Zeit scheiden sich in der Kälte kleine, schwerlösliche Krystalle des neuen Salzes: $NaBoO_3 + 4H_2O$ aus. Das Salz wird abfiltriert, mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Ich bekomme aus 20 g Borax 15 g reines Salz. Trocken lässt sich das Salz unbegrenzt lange aufbewahren, gelöst giebt es nur bei längerem Stehen Sauerstoff ab. Beim Kochen wird die Sauerstoffentwickelung heftiger. Mit Schwefelsäure angesäuerte Chamäleonlösung wird durch dieses Salz rasch zersetzt und unter Sauerstoffentwickelung entfärbt. Dieses Verhalten wurde benutzt, um die Menge des wirksamen Sauerstoffs im Salze zu bestimmen:

	Gefunden:			Berechnet:
Wirksamer O	= 10·20%	— 10·16%	— 10·07%	10·38%
Na	= 15·18	— 15·20		14·92%
H_2O	= 46·52			46·75%

Ebenso wie Natriumperborat lässt sich auch Ammoniumperborat bekommen. Nur ist dieses Salz im Wasser weit löslicher und muss daher nach der Oxydation der Borsäurelösung in Gegenwart des überschüssigen Ammoniaks mit Alkohol gefällt werden. Es ist undeutlich krystallinisch und verhält sich gegen Wasser, Säuren und Chamäleon ebenso wie das Natronsalz. Die Zusammensetzung ist: $NH_4BoO_3 + H_2O$:

Wirksamer O	= 16·34%	— 16·41%	Berechnet: O = 16·84%
NH_4	= 19·04		NH_4 = 18·94

Da für mein Ziel diese zwei Salze genügten, so habe ich keine anderen dargestellt.

Ich bestimmte im Kalorimeter von Berthelot und nach seiner Methode zuerst die Lösungswärmen beider Salze und dann ihre Zersetzungswärmen mit überschüssiger $^1/_2$-norm. Schwefelsäure. Im zweiten Falle wurden die festen Salze in Schwefelsäure gelöst.

Bei allen Versuchen war keine Sauerstoffentwickelung bemerkbar. Die folgenden Zahlen sind die Mittelzahlen aus je zwei Versuchen:

Die Lösungswärme des Salzes $NaBoO_3 + 4H_2O$ bei 16·1° ist für ein Äquivalent (154 g)	= — 11·564 Kal.
Die Zersetzung desselben Salzes mit Schwefelsäure bei 17·29° ist auch von Wärmeverbrauch begleitet: es werden für ein Äquivalent Salz gebunden:	8·950 Kal.
Es berechnet sich also, dass die Zersetzungswärme des gelösten Salzes mit Schwefelsäure beträgt nur:	+ 2·614 Kal.
Die Lösungswärme des Ammoniumsalzes bei 16.39° ist	— 9·025 Kal.
Die Zersetzungswärme bei 17·4° beträgt	— 5·550 Kal.
Für die Zersetzungswärme des gelösten Salzes berechnen sich also	+ 3·475 Kal.

Zieht man in Betracht, dass der Unterschied der Neutralisationswärmen schwacher Säuren mit Natron und Ammoniak grösser ist als

der Unterschied im Falle der Neutralisation derselben Basen mit starken Säuren, so sieht man, dass diese Salze sich wie gewöhnlich verhalten. Würden sie aber die Verbindungen der Peroxyde vorstellen, so müsste man sehr verschiedene Zersetzungswärmen dieser Salze mit Schwefelsäure erwarten.

Odessa, Chemisches Laboratorium, 1. März 1898.

Nachtrag.

Perborate sind sehr energische Oxydationsmittel. Vor dem Wasserstoffsuperoxyde haben sie den Vorzug unbegrenzter Haltbarkeit; vor ähnlichen Salzen den Vorzug des Mehrgehalts an wirksamem Sauerstoff: das Natriumsalz enthält davon 10 %, das Ammoniumsalz sogar über 16 %.

Die Existenz der Perborate und ähnlicher Verbindungen ist ein Beleg für Prof. Dr. Ostwalds Bemerkung, dass „die von Mendelejew hervorgehobenen Oxydationsstufen weder die einzigen, noch die niedrigsten, noch auch die höchsten sind".

Im Laufe seiner Untersuchungen über Peroxyde hat auch Herr Melikoff gleichzeitig mit mir Perborate bekommen, worüber er berichten wird.

Odessa, Chem. Laboratorium, 19. März 1898.

Die Homogenität des Heliums.

Von

W. Ramsay und **M. W. Travers**[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

Vor etwa einem Jahre wurde von Ramsay und Collie eine Abhandlung unter dem Titel: „die Homogenität von Argon und Helium" veröffentlicht[2]). In dieser Abhandlung wurden verschiedene Gründe dafür zum Ausdruck gebracht, dass eine Untersuchung darüber, ob Argon und Helium homogen seien oder nicht, von Belang wäre. Die Ergebnisse der damaligen Versuche gingen dahin, dass es nicht gelang, aus Argon zwei Teile von verschiedener Dichte herzustellen, dass Helium sich jedoch anders verhielt. Hier wurden durch wiederholte Diffusion Proben erhalten, deren Dichten sich nach dem Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten zu 2·133 und 1·874 ergaben. Dort war weiter betont worden, dass die Dichten selbst wahrscheinlich nicht richtig waren, wenn auch ihr Verhältnis wohl nicht falsch ist, und zwar deshalb, weil die Diffusion des Heliums zu gross für seine Dichte ist, oder mit anderen Worten, weil Helium nicht dem Grahamschen Gesetz der umgekehrten Quadratwurzel aus der Dichte folgt. Auch bezüglich der Refraktion waren diese Proben verschieden, und ihr Unterschied entsprach annähernd dem Unterschiede der Dichten.

Gegen Ende der Abhandlung war die Vermutung ausgesprochen worden, dass es nicht ausserhalb der Grenzen der Möglichkeit läge, dass durch systematische Diffusion aus solchen Gasen, die wir als homogen anzusehen gewohnt sind, leichte und schwere Molekeln abgesiebt werden könnten. Allerdings würde die Feinheit der Spektrallinien ein Argument zu Gunsten der Gleichförmigkeit des Molekulargewichtes bilden; doch darf immerhin keine physikalische Theorie ohne strenge Erprobung als richtig angesehen werden. Darnach war es als möglich angesehen worden, dass die Diffusion eine Trennung des Heliums, nicht in chemisch

---

[1]) Mitgeteilt von den Verfassern aus den Verhandlungen der Royal Society vom 27. Januar 1898.

[2]) Proc. Roy. Soc. **60**, 206.

verschiedene Spezies, sondern der molekularen Grösse nach, bewirkt hätte. Die andere und gewöhnlichere Erklärung war, dass Helium als ein Gemenge zweier Gase anzusehen ist, von denen das eine leichter ist, als das andere.

Nach der Veröffentlichung jener Abhandlung hat Hagenbach bestätigt[1]), dass man durch Diffusion Helium in zwei Anteile von verschiedener Dichte trennen kann, und die beobachteten Unterschiede waren von gleicher Grössenordnung, wie die hier beobachteten.

Diese Versuche waren mit etwas über 200 ccm des Gases angestellt worden; wir entschlossen uns, dies mit bedeutend grösseren Mengen zu wiederholen.

Es wurde daher ein Apparat konstruiert, der im Prinzip mit dem früher benutzten übereinstimmt, aber in viel grösserem Massstabe ausgeführt war. Die wesentlichsten Teile sind in der Fig. 1 dargestellt, die in jener Abhandlung mitgeteilt ist; doch war es wegen der grossen Menge des Gases nicht möglich, es in Röhren anzusammeln. An Stelle der

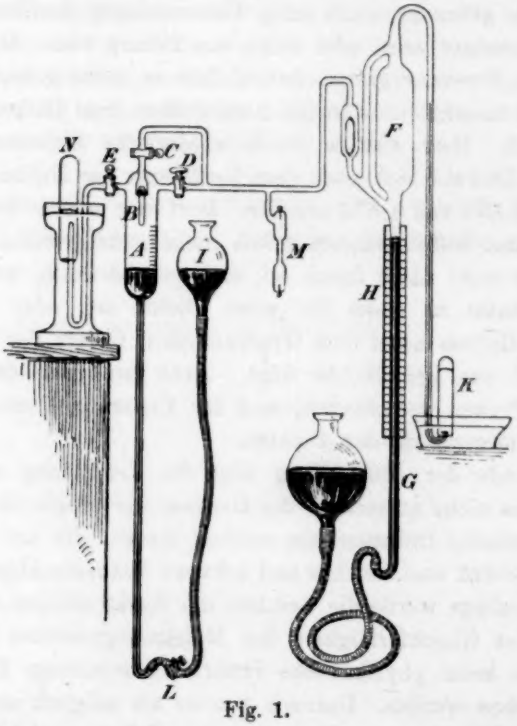


Fig. 1.

[1]) Wied. Ann. 60, 124.

gebogenen Röhre EN des früheren Apparates war die mit dem Hahn E verbundene Röhre horizontal fortgesetzt und vermittelst sechs senkrechter Arme mit einer gleichen Anzahl von Gasbehältern verbunden, von denen jedes mit einem Dreiweghahn ausgerüstet war. Um das Gas in jeden gewünschten Behälter überführen zu können, war das Auslassrohr einer Töplerpumpe in ein Gefäss ähnlich dem bei J gezeichneten geführt; nur war dies mit einem vertikalen Rohr versehen, das sich seitlich umbog und gleichfalls sechs seitliche Arme trug, die ihrerseits mit jedem zweiten Rohre der erwähnten Dreiweghähne verbunden waren. Durch Heben der beweglichen Gefässe der Töplerpumpe und Übertreiben des Gases in das Sammelgefäss J konnte das Gas in jeden der sechs Behälter übergeführt werden. Die beistehende Zeichnung (Fig. 2) wird die Anordnung klar machen.

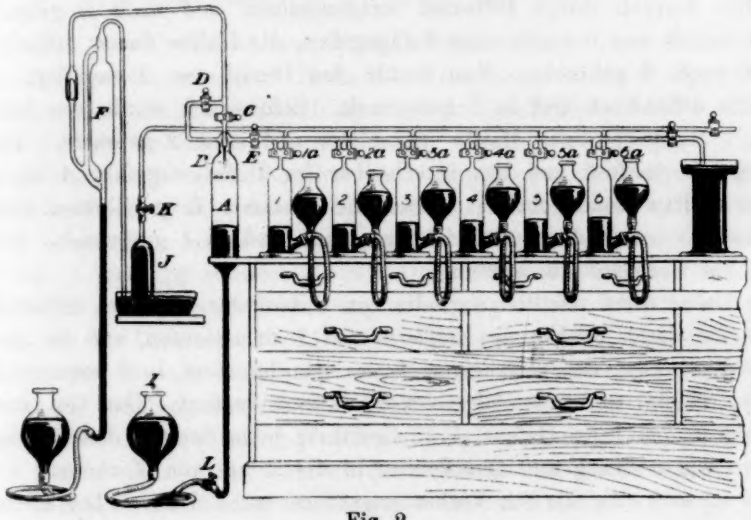


Fig. 2.

Die Diffusionsversuche wurden folgendermassen ausgeführt:

Das Gefäss 1 wurde gehoben, bis das Quecksilber im Diffusionsgefäss A in der Höhe der gestrichelten Linie stand. Dann wurde die Klammer L geschlossen, und die Hähne C und D geöffnet. Dann wurde die Töplerpumpe bethätigt, bis alles Gas aus A entfernt worden war. Die anfangs im Apparat enthaltene Luft liess man durch Entfernung des Sammelgefässes J von dem Auslassrohr der Töplerpumpe entweichen. Nun wurden die Hähne C und D geschlossen, E und 6a geöffnet, so dass das Gas aus 6 in das Diffusionsgefäss A eintrat. Durch Heben des zu 6 gehörigen Druckgefässes wurde alles Gas durch

E nach *A* geführt, wobei die Klammer *L* geöffnet blieb. Nun war 6 mit Quecksilber gefüllt, und alles Gas in *A*. Jetzt wurde der Hahn *C* geöffnet und die Diffusion durch das Pfeifenrohr *B*, das am Ende durch das Knallgasgebläse geschlossen worden war, in die Pumpe vorgenommen. Die Diffusion schritt gewöhnlich fort, bis alles die Hälfte des Gases in das Pumpengefäss *F* übergegangen war. Dann wurde *C* geschlossen und die Pumpe bethätigt, wobei das diffundierte Gas nach *J* geführt wurde. Dann wurde der Hahn 6a geöffnet und das Druckgefäss von 6 gesenkt, so dass das Gas aus *J* nach 6 überging; dann wurde der Hahn geschlossen. Der Inhalt von 5 wurde nun zu einem Drittel wie früher diffundiert in die Pumpe und wie früher in 6 gesammelt. Das Diffusionsgefäss *A* enthielt nun ebensoviel Gas, als vorher in 5 gewesen war. Hierzu wurde der Inhalt von 4 gefügt, und die Hälfte hiervon durch Diffusion fortgenommen und nach 5 gebracht. Der Inhalt von 3 wurde nun dazugegeben, die Hälfte davon diffundiert und nach 4 gebracht. Nun wurde der Inhalt von 2 zugefügt, zur Hälfte diffundiert und in 3 gesammelt. Schliesslich wurde der Inhalt von 1 zugegeben, zur Hälfte diffundiert und nach 2 gebracht. Dann wurde *D* geöffnet und das Quecksilber im Diffusionsgefäss *A* bis zur gestrichelten Linie gehoben, worauf die Klammer *L* geschlossen wurde. Alles Gas wurde dann aus *A* ausgepumpt und in 1 gesammelt: damit war ein Kreislauf durchgeführt.

Da es nicht möglich war, die von *J* ausgehende Röhre vollständig von Gas durch Senken des Gefässes von 1 zu entleeren, und der darin enthaltene Rest des schwereren Gases das leichtere in 6 verunreinigt haben würde, so wurde folgendes Verfahren benutzt. Das Gas aus 6 wurde in das leere Gefäss *A* übergeführt; beim Senken des Druckgefässes von 6 drang nun Quecksilber in die Röhre von *J* ein und trieb alles schwere Gas aus den Verbindungsröhren nach 6 über. Die Klemme *L* wurde nun geschlossen, und die kleine Menge Gas in 6 konnte durch Öffnen der Hähne 1a und 6a, so dass die Verbindung zwischen den Sammlern 1 und 6 hergestellt war, nach 1 übergeführt werden. Nun war der Apparat für einen zweiten Kreislauf fertig.

Fraktionierte Diffusion der Luft.

Um die Wirksamkeit des Apparates zu erproben, wurde eine Reihe von Diffusionsversuchen mit Luft ausgeführt. Nach vier Kreisläufen, die 24 Diffusionen umfassten, enthielt der leichte Teil 17·37% Sauerstoff, der schwere 22·03. Angesichts der nahestehenden Dichten von Stickstoff und Sauerstoff kann die Trennung ziemlich schnell genannt werden.

Fraktionierte Diffusion von Stickstoff.

Eine ähnliche Versuchsreihe wurde mit Stickstoff ausgeführt, der durch die Einwirkung von Lösungen von Chlorammonium auf Natriumnitrit bei Gegenwart von Kupfersulfat erhalten worden war. Das Gas war getrocknet und über rotglühendes Eisenpulver (durch Reduktion von Eisenoxyd erhalten) geleitet worden, um vorhandenen Sauerstoff und Stickstoffoxyde zu beseitigen. Nach dreissig Kreisläufen, die 180 Diffusionen umfassten, erwies sich der „leichtere" Stickstoff nach der Reinigung durch glühendes Kupferoxyd als von unveränderter Dichte. Daraus muss geschlossen werden, dass Stickstoff bezüglich der relativen Dichte seiner einzelnen Molekeln homogen ist.

Fraktionierte Diffusion von Helium.

Die erste Probe des benutzten Heliums war aus Samarskit und aus Cleveït bereitet worden. Nach 17 Kreisläufen in 102 Operationen wurden die Diffusionsgeschwindigkeiten der leichtesten und der schwersten Portion bestimmt. Hiernach zeigte die leichteste Probe 1·807, die schwerste 2·128. Dasselbe Gas wurde von neuem diffundiert, bis insgesamt 30 Kreisläufe mit 180 Operationen ausgeführt worden waren. Nun zeigte der leichte Anteil nach der Diffusionsgeschwindigkeit die Dichte 1·816, der schwere 2·124. Diese Gase wurden wieder in den Kreislauf gebracht; die Diffusionsgeschwindigkeit des leichteren Anteils wies auf eine Dichte von 1·811 hin, die „Diffusionsdichte" des schwereren, das in drei Anteile fraktioniert wurde, war 1·906 für den schnellsten, 2·032 für den langsamsten. Das leichteste Gas von allen mit der „Diffusionsdichte" 1·811 wurde gewogen und ergab eine wahre Dichte ($O=16$) von 2·021, während das Gemisch der schweren Anteile die wahre Dichte 2·153 ergab. Die Refraktion dieses schweren Produktes betrug gegen Helium, das nicht diffundiert, aber von allen entfernbaren Gasen befreit worden war, und das die wirkliche Dichte 2·076 besass, 1·078, wobei die Brechung des nichtdiffundierten Gases als Einheit dient.

Es wurde nun eine neue Probe Helium aus Cleveït hergestellt, und die früheren diffundierten Proben wurden in Aufbewahrungsröhren zu künftigem Gebrauch gebracht. Das neue Helium wurde mit Natron gewaschen, aber sonst nicht gereinigt. Dieses Gas erfuhr 15 Kreisprozesse in 90 Operationen, und der leichte Anteil in 6 wurde durch Magnesium und Kupferoxyd gereinigt. Die Brechung war 0·9752 von der des frischen Heliums, die Dichte (gewogen) 1·979. Durch Springen des Glasapparates wurde der Hauptanteil verloren. Von Interesse mag

es sein, dass der Rest durch Mund und Nase eingeatmet wurde: er besass weder Geruch, noch Geschmack.

Dann wurde der Inhalt von 5 gereinigt und gewogen; seine Dichte war 2·049.

Auch der Inhalt von Nr. 1 wurde gereinigt und besass eine gewogene Dichte von 2·245. Er verlor bei der Reinigung einen erheblichen Anteil Stickstoff, der als Ammoniak durch die Behandlung des gebildeten Magnesiumnitrids mit Wasser entwickelt wurde. Da wir sicher sind, dass keine Luft in den Apparat hat dringen können, so mussten diese 34 ccm Stickstoff aus dem Mineral stammen. Sie können an der Oberfläche des Pulvers gehaftet haben; dabei ist es wohl unnötig zu bemerken, dass vor dem Erhitzen der Röhre in dieser ein nahezu vollständiges Vakuum hergestellt worden war, und dass die Röhre vollkommen dicht war. Auch früher haben wir Spuren von Stickstoff in dem Gase aus Cleveït gefunden, doch geben nicht alle Proben dies Gas aus. Nehmen wir indessen den ungünstigsten Fall an, dass aller Stickstoff aus hineingedrungener Luft stammt, so würde dieser doch nur 0·3 ccm Argon entsprechen.

Auch der Inhalt des Gefässes Nr. 2 wurde gereinigt und gewogen. Dabei wurde kaum eine Spur von Stickstoff absorbiert. Die Dichte war 2·209. Demnach war in den Gefässen enthalten:

Nr. 1	Gas von der Dichte	2·245
Nr. 2	„ „ „ „	2·209
Nr. 3	„ „ „ „	1·979.

Das leichte Gas von den früheren Versuchen, das in Röhren aufbewahrt worden war, wurde nun mit dem leichten Gase aus der zweiten Versuchsreihe vereinigt und das Gemisch wurde in 15 Kreisläufen 90mal diffundiert. Die Dichte des leichtesten Anteils dieses Heliums ergab sich zu 1·988. Es ist somit durch Diffusion nicht merklich leichter gemacht worden. Das Mittel aus den zwei Bestimmungen kann als die wahre Dichte des Heliums angesehen werden; es beträgt 1·98. Das Brechungsvermögen dieses Gases, verglichen mit Wasserstoff und multipliziert mit dem Verhältnis zwischen Wasserstoff und Luft ergiebt 0·1238. Diese Probe leichten Heliums von der Dichte 1·988 wurde in eine der Röhren des Brechungsapparates gebracht und das leichteste Helium aus der früheren Darstellung (Dichte 1·979) in die andere. Sie ergaben beide die gleiche Brechung, 1000 gegen 1004. Der Inhalt von Nr. 1, der aus dem Gemenge der leichten Gase erhalten worden war, hatte die Dichte 2·030, so dass nur eine geringe Menge eines schwereren Gases abgeschieden worden war.

Der leichtere Anteil des Heliums wurde in gläserne Gefässe eingeschmolzen. Die schwereren Anteile wurden in den Diffusionsapparat zurückgebracht und methodischer Diffusion unterworfen.

Nach 15 Kreisläufen (90 Operationen) hatte die schwerste Fraktion die Dichte 2·275, die leichteste 2·08. Die Brechung des schweren Gases war 0·1327. Bei der Untersuchung in einer Plücker-Röhre zeigte das Gas reine glänzende Heliumlinien, daneben aber rote und grüne Gruppen von Argonlinien. Nach der Dichte sollte das Gas 1·63 % Argon enthalten, entsprechend der Gleichung $1{\cdot}961x + 20y = 2{\cdot}275$. Nach der Brechung sollte der Gehalt an Argon 1·05 % betragen, nach der Gleichung $1{\cdot}245x + 0{\cdot}9536y = 13{\cdot}33$. Es wurde ein Gemisch von 99 % reinsten Heliums und 1 % Argon hergestellt; es zeigte das Argonspektrum mit gleicher oder etwas geringerer Deutlichkeit, wie das schwerste Gas. Schliesslich wurde das schwere Gas bis zum letzten Rest diffundiert, so dass nur 0·5 ccm nachblieben; dieser Rückstand zeigte nach der Übertragung in eine Plücker-Röhre das Spektrum des Argons mit geringen Spuren vom Spektrum des Heliums. Die gelbe Linie war sichtbar, auch die hellgrüne, aber nur schwach. Dieses Spektrum wurde mit dem eines Gemisches aus Argon und einer Spur Helium verglichen; es wurde nahezu das gleiche Bild erhalten. Mit einer Funkenstrecke und einer parallel geschalteten Flasche ergab sich in beiden Röhren das *b* aus dem Spektrum des Argons mit gleicher Deutlichkeit; und was noch wichtiger war: es trat keine Spur einer unbekannten Linie auf. Darnach scheint Helium kein unbekanntes Gas zu enthalten, und ebensowenig ist es möglich, es in zwei Arten Gas durch Diffusion zu zerlegen; alles, was gesagt werden kann, ist, dass die Mineralien, die Helium beim Erhitzen geben, gleichzeitig kleine Mengen Argon entwickeln. Dies erklärt die Dichteunterschiede, die bei verschiedenen Proben von Helium beobachtet worden sind. In einem Falle, beim Malakon, war die Menge des Argons beim Erhitzen des Minerals zwar auch noch gering, aber, nach dem Aussehen des Spektrums zu urteilen, viel grösser als die des Heliums.

Im Lichte der berichteten Versuche müssen die Schlüsse von Runge und Paschen, die aus der komplexen Beschaffenheit des Heliumspektrums auf die chemische Komplexität des Heliums gezogen worden sind, einer erneuten Betrachtung unterworfen werden. Schon N. Lockyer hat sich für die Annahme ausgesprochen, dass Helium ein Gemenge ist, namentlich auf Grund der Thatsache, dass einige, aber nicht alle Heliumlinien im Lichte gewisser Sterne vorkommen. Uns scheint es, dass man hiervon dadurch Rechenschaft geben kann, dass

die Unterschiede in Temperatur und Druck auf den verschiedenen Sternen Verschiedenheiten des Heliumspektrums verursachen. Wird während der Beobachtung des sichtbaren Heliumspektrums Funkenstrecke und Flasche eingeschaltet, so macht sich eine tiefgehende Veränderung geltend. Die gelbe Linie D_3 ist in der Nähe der Elektroden sichtbar, ist aber sehr schwach in der Kapillare; eine von den roten Linien verschwindet ganz. Die Veränderung ist nicht so auffällig wie beim Argon, doch ist sie ganz bestimmt und charakteristisch. Ausserdem wird, wie schon bemerkt, die grüne Linie relativ stärker bei geringeren Drucken, so dass das Licht in der Röhre nicht mehr von dem gewöhnlichen glänzenden Gelb ist, sondern einen dunklen, grünvioletten Schein annimmt. Ist es nicht denkbar, dass durch die auf jenen Sternen herrschenden Verhältnisse einige von den gewöhnlich sichtbaren Linien zum Verschwinden gebracht werden können?

Ist die Vermutung von Runge und Paschen richtig, so müssten die beiden Gase, denen sie die beiden Linienkomplexe des Heliumspektrums zuschreiben, nahezu die gleiche Dichte besitzen. Es ist bereits nachgewiesen worden, dass mittels des beschriebenen Diffusionsapparates nach wenigen Kreisläufen eine ziemlich vollständige Trennung der Bestandteile der Luft bewerkstelligt werden kann. Sind die Dichten der beiden vermuteten Bestandteile des Heliums im Verhältnis 14 : 16 verschieden, so wäre sicherlich einigermassen eine Trennung erfolgt. Da keine Trennung erfolgt ist, so sind wir berechtigt, zu schliessen, dass die angenommenen Bestandteile des Heliums keine so grosse Dichteverschiedenheit haben können, oder dass sie überhaupt nicht existieren. Es scheint uns, dass wir noch zu wenig über die Natur der Schwingungen wissen, welche die Spektra verursachen, als dass wir sichere Schlüsse hieraus ziehen können. Man kann sich sicherlich vorstellen, dass ein Atom eine solche Form besitzt, dass es fähig ist, zwei besondere Gruppen von Schwingungen auszusenden, von denen jede in sich vollständig ist, und die beide in der allgemeinen Beschaffenheit ähnlich sind. Indessen muss anerkannt werden, dass unsere Versuche die Anwesenheit zweier Gase von nahe gleicher Dichte im Helium nicht widerlegt haben; thatsächlich könnte man annehmen, dass Helium ein Paar von Elementen ähnlich wie Kobalt und Nickel bildet.

Wir sind durch das Ergebnis dieser langen Arbeit enttäuscht, da wir es nicht für unwahrscheinlich gehalten haben, dass ein Element von der Dichte 10 und dem Atomgewicht 20 sich als die Ursache des Umstandes herausstellen möchte, dass Helium aus verschiedenen Quellen verschiedene Dichten je nach dem Mineral besitzt, aus welchem es ent-

wickelt worden ist, und dass es gelingt, durch Diffusion das Helium in Anteile von verschiedener Dichte zu spalten. Wir halten es auch noch für keineswegs unwahrscheinlich, dass weitere Untersuchungen zu der Entdeckung des „fehlenden Elementes" führen werden, und wir halten die Gelegenheit für passend, unsere Gründe für diesen Glauben anzugeben.

Der Unterschied zwischen den Atomgewichten von Helium und Argon ist $40 - 4 = 36$. Nun giebt es mehrere Beispiele dieses Unterschiedes. Vergleichen wir die Gruppen, deren erste Glieder Fluor, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Bor, Beryllium und Lithium sind, so erhalten wir die folgende Tabelle:

	Atomgewicht			Atomgewicht	
Fluor	19·0	16·5	Bor	11·0	16·0
Chlor	35·5	19·5	Aluminium	27·0	17·1
Mangan	55·0		Scandium	44·1	
Sauerstoff	16·0	16·0	Beryllium	9·1	15·2
Schwefel	32·0	20·3	Magnesium	24·3	15·8
Chrom	52·3		Calcium	40·1	
Stickstoff	14·0	17·0	Lithium	7·0	16·0
Phosphor	31·0	20·4	Natrium	23·0	16·1
Vanadium	51·4		Kalium	39·1	
Kohlenstoff	13·0	16·3	Helium	4·0	16·0
Silicium	28·3	19·8	?	20·0	20·0
Titan	48·1		Argon	40·0	

Den Elementen Helium und Argon ist ein vorläufiger Platz angewiesen worden.

Die Unterschiede zwischen den äussersten Gliedern der Gruppen sind in der nachstehenden kleinen Tabelle wiedergegeben:

Mangan—Fluor	36·0
Vanadium—Stickstoff	37·4
Scandium—Bor	33·1
Kalium—Lithium	33·1
Chrom—Sauerstoff	36·3
Titan—Kohlenstoff	36·1
Calcium—Beryllium	31·0
Argon—Helium	36·0

Der Unterschied zwischen den Atomgewichten von Argon und Helium ist, wie ersichtlich, nicht erheblich verschieden von denen zwischen den anderen Elementenpaaren. Daher scheint es nicht unwahrscheinlich, dass noch ein Element mit dem Atomgewicht 20 vorhanden ist, das die Eigenschaften des Heliums und Argons besitzt.

Doch ist es nicht ganz sicher, dass diese Ähnlichkeit sehr gross sein wird, denn aus der Tabelle ergiebt sich, dass mehrere Beispiele vorhanden sind, in welchen das mittlere Element den äusseren nicht ähnlich ist. Am besten dürfte wohl die Frage offen gelassen werden.

Man wird sich erinnern, dass die Gase aus vielen Mineralien und Mineralwässern untersucht worden sind, und dass in vielen Fällen in diesen Helium und Argon nachgewiesen worden sind. Bisher hat noch in keinem Falle ein derartiges Gas, das durch Erhitzen im leeren Raume erhalten worden war, die Gegenwart unbekannter Spektrallinien gezeigt. Der Anteil an Argon ist, wie die eben berichteten Versuche erwiesen haben, meist sehr gering, und im Falle des von Langlet untersuchten Gases war wahrscheinlich so gut wie gar kein Argon vorhanden, denn es besass die Dichte 2. Im Gegensatz dazu enthält Malakon mehr Argon als Helium, obwohl keines von beiden in grösserer Menge. Es erscheint uns nicht ausserhalb des Bereiches der Möglichkeit, dass in irgend einem noch nicht untersuchten Mineral das Element von mittlerem Atomgewicht entdeckt werden wird. Beachten wir, dass das Element Germanium, das nur in einem der seltensten Mineralien, im Argyrodit, gefunden worden ist, das mittlere Element in der Triade Silicium, Germanium und Zinn ist, dessen erstes und letztes Glied gemein sind, so ist es sicherlich nicht unvernünftig, zu hoffen, dass auch das mittlere Glied der Heliumtriade schliesslich gefunden werden wird. Der Gehalt des Fergusonits, eines Minerals, das Helium in ziemlicher Menge giebt, an diesem Element ist nur 33 Gewichtsteile dieses Stoffes in 100000 Teilen des Minerals, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass irgend ein anderes Mineral das fehlende Element in noch geringerer Menge enthält. Sollte es indessen in seinen noch unentdeckten Quellen von Helium und Argon begleitet sein, so wird es wahrscheinlich eine Arbeit von ausserordentlicher Schwierigkeit sein, es von diesen Gasen zu trennen.

Zusatz. Nachdem diese Abhandlung geschrieben worden war, haben die Professoren Runge und Paschen in einer der British Association im August 1897 gemachten Mitteilung ihre Vermutung, dass Helium ein Gemenge ist, zurückgenommen; oder, was vielleicht richtiger ist, sie betrachten jetzt Helium als ein Element von demselben Grade der Zusammengesetztheit wie Sauerstoff, dessen Spektrum gleichfalls in zwei Serien zerlegt werden kann, von denen jede aus drei Gruppen besteht. Da sich bisher Sauerstoff nicht als zusammengesetzt erwiesen hat, so finden wir auch die Vermutung, dass Helium zusammengesetzt sei, nicht begründet.

Ueber die Löslichkeit des Jods in gemischten Lösungsmitteln.

Von

Ludwik Bruner.

(Mit 4 Figuren im Text.)

1. Untersuchungen über die Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeitsgemischen sind von H. Schiff[1]), A. Gérardin[2]), G. Bodländer[3]), Bathrick[4]), E. Taylor[5]), Holleman und Autusch[6]) angestellt worden und beziehen sich ausschliesslich auf Äthylalkohol-Wassergemische. Holleman und Autusch haben mit organischen, elektrolytisch nicht gespaltenen Stoffen gearbeitet; die übrigen genannten Forscher haben sich dagegen mit Lösungen von Elektrolyten (Salzen) beschäftigt. Irgend welche allgemeine Schlüsse haben sich aus diesen Untersuchungen, die auf sehr verwickelte Verhältnisse hinweisen, nicht ergeben, auch blieb die Ursache der verminderten Löslichkeit in flüssigen Gemischen unbekannt. Die meisten Autoren neigen zu der Auffassung — obgleich sie rechnerisch nicht durchführbar ist —, der Alkohol entziehe der Lösung einen Teil des Wassers — unter Bildung eines oder mehrerer Hydrate — und vermindere in dieser Weise das zum Lösungsvorgang verfügbare Wasserquantum. G. Bodländer findet derlei Hypothesen den Thatsachen widersprechend und entwickelt für den Grenzfall, wenn in einem der Lösungsmittel die Löslichkeit gleich Null ist, die Formel $\frac{W}{\sqrt[3]{S}} =$ konst.[7]) — auf Grund theoretischer Betrachtungen, die jedoch in seiner Abhandlung nicht angegeben sind.

---

[1]) Lieb. Ann. **118**, 362.

[2]) Ann. Chim. Phys. (5) **4**, 129 (1865).

[3]) Diese Zeitschr. **7**, 308.

[4]) Journ. Phys. Chemistry **1**, 157.

[5]) Journ. Phys. Chemistry **1**, 718.

[6]) Récueil des Travaux Chim. des Pays-Bas **13**, 277. Diese Arbeit ist mir nur in Referaten zugänglich gewesen.

[7]) W = Wassergehalt, S = Salzgehalt in 100 cm³ Lösung.

2. Da in Alkohol-Wassergemischen die Bildung der Hydrate nach den jetzigen Erfahrungen unwahrscheinlich, jedoch nicht völlig ausgeschlossen ist, und in Salzlösungen der elektrolytischen Dissociation wegen alle Gesetzmässigkeiten sich verwickelter gestalten, so schien mir interessant, die Löslichkeit in flüssigen Gemischen in einem möglichst einfachen Falle zu bestimmen, in einem Falle nämlich, wo die Bildung irgend welcher Molekularverbindungen am meisten den heutigen Anschauungen widersprechen würde, und wo die Löslichkeit in keinem der Lösungsmittel gleich Null zu sein braucht. Ich wählte dafür das Jod und als Lösungsmittel C_6H_6, CS_2, $CHCl_3$, CCl_4, C_2H_5OH, $n.C_3H_7OH$. Ich untersuchte zugleich auch die Löslichkeit des Jods in wässrigen Lösungen der beiden genannten Alkohole und in KJ-Lösungen. Da ich mir keinen Thermostaten verschaffen konnte, habe ich die Löslichkeit nur für die Zimmertemperatur bestimmt. Dieselbe variierte in dem Wasserbade, das in ein geschlossenes und isoliertes Digestorium gestellt wurde, von 14·5° bis 15·1°. Die Bestimmungsreihen sind jedoch vollkommen vergleichbar, denn die Sättigung der Lösungen und die Titration derselben ist für die Lösungen jeder Reihe immer gleichzeitig ausgeführt worden. Je 20 ccm des nach Volumprozenten dargestellten Flüssigkeitsgemisches sind in der Wärme mit Jod gesättigt worden, bis dasselbe gelöst wurde, und in dem Wasserbade längere Zeit (18 bis 24 Stunden) stehen gelassen. Die Ausscheidung krystallisierten Jods und die Übereinstimmung der Titrationen sind die Garantien der erreichten Sättigung. Behufs Jodbestimmung wurden 5 ccm Lösung herauspipettiert, mit überschüssigem $^2/_{10}$-norm. Natriumthiosulfat versetzt, bis zur erfolgten Entfärbung geschüttelt und mit $^1/_{10}$-norm. Jodlösung rücktitriert. Die kleinen Volumänderungen, die beim Mischen von Flüssigkeiten eintreten, blieben demnach unberücksichtigt. Da jedoch in den meisten Fällen eine Konzentration zum Vorschein tritt, so sind die von mir ermittelten Zahlen eher zu gross bestimmt — die kleinen Unterschiede aber für diese Orientierungsversuche nicht von Belang.

Nebenstehend sind die Versuche wiedergegeben. Unter I sind die Volumprozente eines Lösungsmittels angegeben in 100 Volumina der Mischung, die Volumänderung unberücksichtigt; unter II das Jodquantum in 5 ccm der Lösung ausgedrückt in ccm $^1/_{10}$-norm. Jods; unter III das Jodquantum nach der Mischungsregel $\frac{Ax + B(100 - x)}{100}$ aus den Löslichkeiten in den beiden Lösungsmitteln berechnet; unter Δ der Unterschied zwischen den Zahlen der zweiten und dritten Reihe. Die Resultate sind zusammen graphisch in der Kurventafel verzeichnet.

I.		II.	III.	Δ
		1. C_6H_6 und $CHCl_3$.		
% C_6H_6	100	41·05	—	—
	90	38·8	38·3	+ 0·5
	80	34·6	35·7	— 1·1
	70	30·5	33·0	— 2·5
	60	27·4	30·1	— 2·7
	50	24·4	27·6	— 3·2
	40	21·0	25·0	— 4·0
	30	19·2	22·3	— 3·1
	20	17·8	19·6	— 1·8
	10	16·0	17·0	— 1·0
	0	14·3	—	—
		2. CS_2 und $CHCl_3$.		
% CS_2	100	69·4	—	—
	90	62·7	63·0	— 0·3
	80	55·9	58·3	— 2·4
	70	47·9	52·9	— 5·0
	60	42·0	47·3	— 5·3
	50	35·8	41·8	— 6·0
	40	30·4	36·4	— 6·0
	30	25·3	30·8	— 5·5
	20	20·8	25·3	— 4·5
	10	17·0	19·8	— 2·8
	0	14·3	—	—
		3. C_6H_6 und CCl_4.		
% C_6H_6	100	41·05	—	—
	90	37·2	37·8	— 0·9
	80	33·6	34·5	— 0·9
	70	29·6	31·2	— 1·6
	60	26·1	27·9	— 1·8
	50	22·4	24·6	— 2·2
	40	19·25	21·3	— 2·05
	30	16·1	18·0	— 1·9
	20	13·4	14·7	— 1·3
	10	10·75	11·4	— 0·65
	0	8·1	—	
		4. CS_2 und CCl_4.		
% CS_2	100	69·1	—	—
	90	56·9	63·3	— 6·4
	80	48·6	57·1	— 8·5
	70	40·7	51·0	— 10·3
	60	33·9	44·8	— 10·9

	I.	II.	III.	Δ
	50	26·9	38·7	— 11·8
	40	21·8	32·7	— 10·9
	30	17·7	26·5	— 8·8
	20	13·25	20·4	— 7·15
	10	10·2	14·2	— 4·0
	0	8·1	—	—

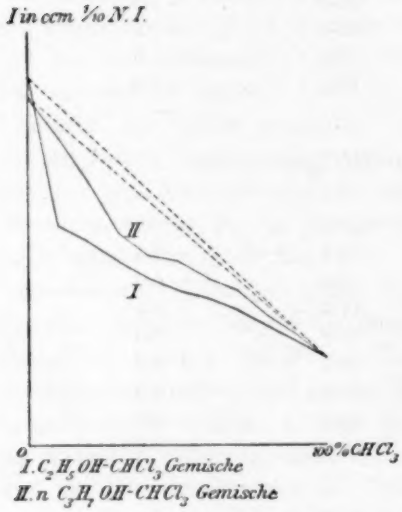


Fig. 1.

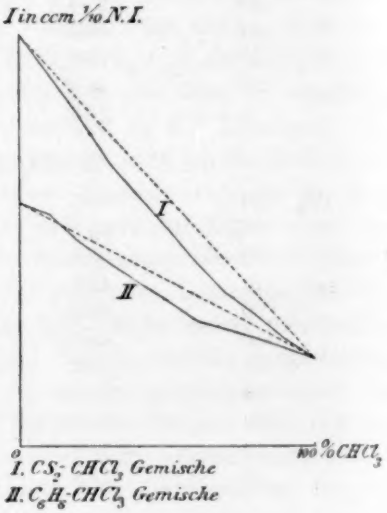


Fig. 2.

5. C_2H_5OH [1]) und $CHCl_3$.

% C_2H_5OH	100	61·7	—	—
	90	37·1	56·9	— 19·8
	80	34·2	52·3	— 18·1
	70	30·7	47·5	— 16·8
	60	27·9	42·7	— 14·8
	50	26·1	38·0	— 11·9
	40	24·6	33·3	— 8·7
	30	22·7	28·5	— 5·8
	20	19·9	23·7	— 3·8
	10	17·1	19·0	— 1·9
	0	14·25	—	—

[1]) Der Alkohol wurde sorgfältig durch Digerieren und Erhitzen mit Baryumoxyd entwässert. Die Farbe der Jodlösungen geht je nach dem Gehalt des Chloroforms von braun in violett über.

I.	II.	III.	Δ

6. Norm. C_3H_7OH und $CHCl_3$.

% C_3H_7OH	100	58·8	—	—
	90	51·9	54·3	— 2·4
	80	44·2	49·8	— 5·6
	70	35·4	45·5	— 10·1
	60	31·8	41·0	— 9·2
	50	30·8	36·5	— 5·7
	40	27·9	32·1	— 4·2
	30	25·3	27·6	— 2·3
	20	21·8	23·2	— 1·4
	10	17·8	18·7	— 0·9
	0	14·25	—	—

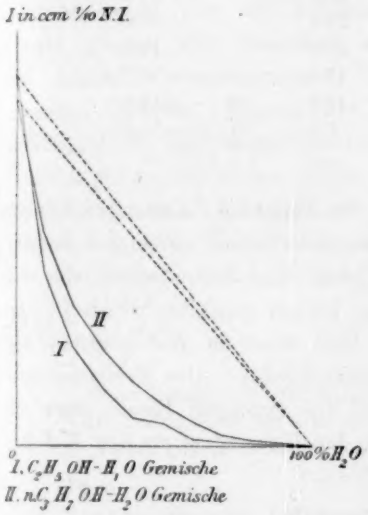


Fig. 3.

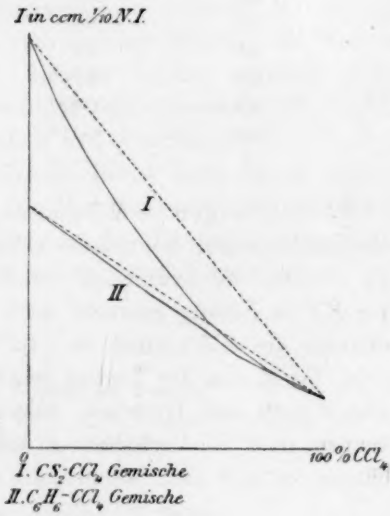


Fig. 4.

Ich habe auch die Löslichkeit des Jods in wässrigen Alkoholen bestimmt und wie folgt gefunden:

7. C_2H_5OH uud H_2O[1]).

% $C_2H_5.OH$	100	61·7	—	—
	90	29·4	55·5	— 26·1
	80	16·6	49·4	— 32·8
	70	9·2	43·2	— 34·0
	60	4·45	37·0	— 32·55

[1]) Die Löslichkeit des Jods in reinem H_2O ist so gering, dass sie im Vergleich mit der Löslichkeit in Alkohol gleich Null gesetzt werden kann.

I.	II.	III.	Δ
50	3·4	30·8	— 27·4
40	1·0	24·7	— 23·7
30	0·4	18·5	— 18·1
20	0·25	12·3	— 12·05
10	0·2	6·2	— 6·0
0	0·0	—	—

8. Norm. C_3H_7OH und H_2O.

% C_3H_7OH 100	58·8	—	—
90	36·0	52·9	— 16·9
80	23·6	47·0	— 23·4
70	16·1	41·2	— 25·1
60	10·7	35·3	— 24·6
50	6·4	29·4	— 23·0
40	3·7	23·5	— 19·8
30	1·56[1])	17·6	— 16·0
20	0·42[1])	11·8	— 11·4
10	0·19[1])	5·9	— 5·7
0	—	—	—

Jodlösungen in *KJ*-Lösungen. Verdünnte *KJ*-Lösungen können als eine Mischung: konzentrierte *KJ*-Lösung + Wasser aufgefasst werden. Es ist also die Erwartung berechtigt, dass das Jodquantum, das von 1 g *KJ* in Lösung gebracht wird, desto kleiner ausfallen muss, je verdünnter die *KJ*-Lösung ist. In der That wird in *KJ* gelöstes Jod beim Verdünnen der Lösung immer ausgeschieden. Die Bestimmungen von Weith und Dossios, ebenso wie die meinigen lassen auch erkennen, dass das Verhältnis *J*/*KJ* von der Konzentration des *KJ* abhängig, ist und zwar wächst mit derselben.

9. *J* in *KJ*-Lösung[2]).

% *KJ*	% *J*	*J*/*KJ*
1·80	1·17	0·651
3·16	2·30	0·729
4·63	3·64	0·786
5·93	4·78	0·805
7·20	6·04	0·839
8·66	7·37	0·851
10·04	8·88	0·884
11·03	9·95	0·902
11·89	11·18	0·940
12·64	12·06	0·954

[1]) Diese Zahlen sind mit $^1/_{100}$-norm. *J* ermittelt worden.

[2]) Nach Weith und Dossios in Dammers Anorg. Chemie I, 546.

10. J in KJ-Lösung.

$\%_0 KJ$	ccm $^1/_{10}$-norm. J in 5 cm³ Lösung	J/KJ
10	35·0	35·0
8	27·1	33·9
6	19·7	32·8
4	12·7	31·8
2	6·25	31·2
1	3·04[1])	30·4

3. Schlussfolgerungen. Die Löslichkeit des Jods in gemischten Lösungsmitteln ist mit einer einzigen Ausnahme[2]), die sich wohl durch eine besonders starke Kontraktion erklären lassen wird, kleiner gefunden worden, als sie nach den Quanta der Lösungsmittel sein sollte. Die Verminderung der Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeitsgemischen ist also nicht nur auf Alkohol-Wassergemische beschränkt, obgleich sie in diesem Fall besonders stark sich geltend macht. Die Kurven für Alkohol-Wassergemische haben für die beiden Alkohole einen gleichen Habitus. Ebenso die Kurven für die Gemische CS_2, C_6H_6, $CHCl_3$, CCl_4 sind untereinander ähnlich und von den Alkohol-Wasser-Kurven ganz verschieden. Über die Ursache dieses Unterschieds müssen weitere Versuche Auskunft geben. Die Verminderung der Löslichkeit des Jods durch Wasserzusatz ist auch in KJ-Lösungen bemerkbar: das Verhältnis J/KJ ist eine Funktion der KJ-Konzentration, und zwar $\frac{d(J/KJ)}{dKJ} > 0$.

[1]) Diese Zahlen sind mit $^1/_{100}$-norm. J ermittelt worden.

[2]) Die Löslichkeit für das Gemisch 90% C_6H_6 und 10% $CHCl_3$, die um 0·5 ccm grösser gefunden worden ist, als die berechnete.

Krakau, II. chem. Laboratorium der Jagell. Universität.

Prüfung der Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei dreiionigen Salzen.

Von

Arthur A. Noyes und **E. Harold Woodworth.**

Die Prinzipe der Löslichkeitsbeeinflussung sind im Falle zweiioniger Salze mit einem gemeinsamen Ion ziemlich vollständig geprüft und bestätigt worden[1]). Die Löslichkeit von dreiionigen Salzen in der Gegenwart anderer Salze ist dagegen viel weniger untersucht worden. Die Theorie der Erscheinung ist allerdings schon entwickelt und durch einige Versuche mit Bleichlorid in der Gegenwart anderer Chloride teilweise geprüft worden[2]). Allein es war nur eine annähernde Übereinstimmung zwischen Theorie und Thatsache gefunden, wahrscheinlich deswegen, weil die in Betracht kommenden Dissociationswerte unsicher sind. Übrigens gelang die Prüfung der Theorie nicht in dem Falle, wo ein Salz mit dem zweiwertigen (*Pb*) Ion gemeinsam zugesetzt wurde, ein Resultat, welches auf die Bildung eines Doppelsalzes zurückgeführt wurde. Eine weitere Untersuchung der Frage schien daher wünschenswert.

Zu diesem Zweck haben wir die Löslichkeit von Bleijodid in reinem Wasser und in Kaliumjodid- und Bleinitratlösungen von verschiedenen Konzentrationen ermittelt. Wir wählten Bleijodid seiner kleinen Löslichkeit wegen (1 Mol in etwa 600 Litern), denn in so verdünnten Lösungen ist der Einfluss der zwei Substanzen auf die beiderseitige Dissociation kaum merklich, und die Neigung zur Doppelsalzbildung ist gewöhnlich sehr gering — zwei Vorgänge, welche bei konzentrierteren Lösungen häufig störend wirken. Um die Löslichkeit zu bestimmen, haben wir die elektrische Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen gemessen und die Leitfähigkeit des Wassers, resp. der Lösungen vor der Behandlung mit dem Bleijodid in Abzug gebracht. Diese Methode hat vor der analytischen Bestimmung den Vorteil grösserer Bequemlichkeit, und in diesem Falle ist sie deshalb besonders geeignet, weil sie unmittelbar die Kenntnis der Ionenkonzentration liefert, so dass man sich um die Bestimmung von Dissociationswerten nicht zu kümmern hat.

---

[1]) Vergl. besonders Noyes und Abbot, diese Zeitschr. **16**, 125.

[2]) Noyes, diese Zeitschr. **9**, 626.

Von jedem der drei Salze stellte man zwei Proben nach verschiedenen Methoden dar. Die Leitfähigkeiten dieser zwei Proben erwiesen sich in allen Fällen vollkommen gleich, was die Reinheit der Substanzen fast unzweifelhaft macht. Eine Probe des Kaliumjodids bereitete man aus dem käuflichen chemisch reinen Salz durch Behandlung mit Alkohol, bis es sich etwa zur Hälfte auflöste, und durch Auskrystallisierenlassen durch Abdampfung des Alkohols; die andere Probe erhielt man durch Umkrystallisieren des von dem Alkohol unaufgelösten Restes aus Wasser. Das Bleinitrat wurde sowohl durch Umkrystallisieren einer käuflichen Probe aus Wasser wie durch Ausfällung eines besonderen Präparats mit Salpetersäure und nachheriges Umkrystallisieren aus salpetersäurehaltigem Wasser dargestellt. Das Bleijodid wurde einerseits durch die Wechselwirkung zwischen Bleiacetat und Kaliumjodid, andererseits durch Auflösen eines käuflichen Präparats in starker Kaliumjodidlösung und Verdünnung mit Wasser erhalten; beide Präparate wurden alsdann durch zweimaliges Krystallisieren aus Wasser gereinigt.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden folgendermassen ausgeführt. Kleine 40 ccm Flaschen mit Glasstopfen beschickte man mit einem Überschuss des festen Bleijodids und mit reinem Wasser, resp. der Bleinitrat- oder der Kaliumjodidlösung, bedeckte die Stopfen mit einem Überzug von Paraffin und bewegte die Flaschen fünf Stunden in einem Thermostat mittels des früher[1]) beschriebenen Apparats. Dann liess man die Lösungen eine kurze Zeit absetzen und blies sie mittels einer Spritzflascheneinrichtung in ein Arrheniussches Widerstandsgefäss hinein und mass die Leitfähigkeit in der gewöhnlichen Weise[2]). Sämtliche Löslichkeitsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen wurden bei 25° ausgeführt. In allen Fällen wurden Duplikatbestimmungen der Löslichkeit in solcher Weise ausgeführt, dass der Sättigungszustand von beiden Seiten — der der Übersättigung und der der Untersättigung — angenähert wurde. Übrigens wurden, um die Reinheit des Bleijodids festzustellen, nicht nur die zwei verschiedenen Proben angewandt, sondern die einzelnen Proben wurden mit successiven Mengen Wasser behandelt und die Leitfähigkeit der entstehenden Lösungen bestimmt. Dabei ergab sich eine vollständige Übereinstimmung.

Die folgenden Tabellen enthalten die (mit 10^7 multiplizierten) spezifischen Leitfähigkeiten in Siemens-Einheiten. In allen Fällen ist die Leitfähigkeit des benutzten Wassers (welche gleich 9×10^{-7} war) schon abgezogen.

---

[1]) Diese Zeitschr. 9, 606. [2]) Ostwald, diese Zeitschr. 2, 561.

Leitfähigkeit des mit Bleijodid gesättigten Wassers.

	I.	II.	III.	IV.	Mittelwert
Untersättigt	4016	4016	4023	4030	4021
Übersättigt	4039	4041	4042	4041	4041

Leitfähigkeit der mit Bleijodid gesättigten Kaliumjodidlösung.

Konzentration des Kaliumjodids	0·003077 Äquiv. per Liter		0·002 Äquiv. per Liter	
Zustand der Lösung	Untersättigt	Übersättigt	Untersättigt	Übersättigt
I.	6174	6184	5316	5343
II.	6172	6200	5310	5335
Mittelwert	6173	6192	5313	5339

Leitfähigkeit der mit Bleijodid gesättigten Bleinitratlösung.

Konzentration der Bleinitrate	0·003077 Aquiv. pro Liter		0·002 Äquiv. pro Liter	
Zustand der Lösung	Untersättigt	Übersättigt	Untersättigt	Übersättigt
I.	6807	6783	5798	5800
II.	6791	6799	5796	5784
III.	6799	6802	—	—
Mittelwert	6799	6795	5797	5792

Die Betrachtung der Resultate in diesen Tabellen zeigt, dass die vergleichbaren Werte miteinander gut übereinstimmen, obwohl die Versuche mit verschiedenen Salzproben und zu verschiedenen Zeiten ausgeführt waren. Die übersättigten Lösungen sind allerdings etwa $^1/_2$ % höher als die untersättigten, ausser bei den Versuchen, wo Bleinitrat zugegen war, in welchem Falle sie praktisch gleich sind. Bei der unten ausgeführten Berechnung der entsprechenden Ionenkonzentrationen wird stets der Mittelwert der übersättigten und untersättigten Werte benutzt.

In der folgenden Tabelle befinden sich die Leitfähigkeiten der reinen Kaliumjodid- und Bleinitratlösungen, und zwar in der oberen

Leitfähigkeit der Lösungen von Kaliumjodid und Bleinitrat vor der Behandlung mit Bleijodid.

	Kaliumjodidlösung		Bleinitratlösung	
Äquivalente pro Liter	0·003077	0·002000	0·003077	0·002000
Erste Lösung	4247	2809	3782	2498
Zweite Lösung	4257	2807	3785	2497
Mittelwert	4252	2808	3784	2498
Erste Lösung	4288	2836	3771	2487
Zweite Lösung	4288	2849	3774	2487
Mittelwert	4288	2843	3773	2487

Hälfte der Tabelle die Leitfähigkeiten der frisch bereiteten Lösungen und in der unteren Hälfte diejenigen derselben Lösungen, nachdem sie während derselben Zeit und unter denselben Bedingungen, wie bei den Löslichkeitsversuchen herrschten, in dem Thermostat bewegt waren.

Um die Leitfähigkeit des gelösten Bleijodids in der Gegenwart der zwei anderen Salze zu ermitteln, haben wir die Mittelwerte in der unteren Hälfte dieser Tabelle von denen der gesättigten Lösungen in den zwei vorhergehenden Tabellen abgezogen. Dabei ist angenommen, dass die Leitfähigkeit bei diesen Verdünnungen eine additive Eigenschaft ist. Dass diese Annahme annähernd richtig ist, darf man aus der Thatsache schliessen, dass das Bleinitrat und das Kaliumjodid bei einer Verdünnung von 500 Litern zu 93·6, resp. 98·5 % und bei einer von 325 Litern zu 92·0, resp. 96·9 % dissociiert sind; mit anderen Worten, der Dissociationsgrad ist so gross und ändert sich so wenig mit zunehmender Konzentration, dass er durch die Gegenwart der verhältnismässig kleinen Mengen der Bleijodidionen nicht wesentlich geändert werden konnte.

Um nun aus den Leitfähigkeitswerten die entsprechenden Ionenkonzentrationen abzuleiten, hat man sie nur durch die molekulare Leitfähigkeit der betreffenden Salze bei unendlicher Verdünnung zu dividieren. Wir nehmen als Werte der Wanderungsgeschwindigkeit die von Bredig berechneten an, nämlich $K=70{\cdot}6$, $J=72{\cdot}0$ und $NO_3=65{\cdot}1$. Der Wert für das Bleiion ist, so viel wir wissen, noch nicht ermittelt worden. Franke[1]) hat allerdings die Leitfähigkeit des Bleinitrats in verdünnter Lösung schon gemessen, woraus natürlich die Wanderungsgeschwindigkeit abgeleitet werden kann. Da aber diese Grösse für unseren Zweck von fundamentaler Wichtigkeit ist, haben wir es für ratsam gehalten, die Genauigkeit seiner Bestimmungen durch eigene Messungen zu bestätigen. Wir haben daher die Leitfähigkeit unserer zwei Proben von Bleinitrat bei verschiedenen Verdünnungen bestimmt. Unsere Werte (mit μ_1 und μ_2, Mittelwert mit μ bezeichnet) befinden sich neben denen von Franke (μ_{Fr}) in der folgenden Tabelle.

Äquivalente Leitfähigkeit des Bleinitrats.

v	μ_1	μ_2	μ	$\mu_{Fr.}$
256	120·8	120·9	120·9	122·2
325	122·6	122·8	122·7	—
500	124·9	124·8	124·9	—
512	125·2	125·3	125·3	125·9
1024	128·2	127·7	128·0	127·1

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 471.

Wie man sieht, stimmen die Leitfähigkeiten unserer zwei Proben fast vollständig miteinander und auch ziemlich gut mit denen von Franke. Um den Wert bei unendlicher Verdünnung zu erhalten, extrapoliert man am besten mittels Bredigs[1]) Extrapolationswerten, welche durch eine Betrachtung einer sehr grossen Anzahl von Salzen abgeleitet worden sind. Die von unseren Messungen bei den drei Verdünnungen 256, 512 und 1024 Litern so extrapolierten Werte sind resp. 132·9, 133·3 und 134·0.

Wir nehmen davon den Mittelwert 133·4 als Grenzwert der Leitfähigkeit des Bleinitrats bei unendlicher Verdünnung. Da die Wanderungsgeschwindigkeit des NO_3-Ions gleich 65·1 ist, so ist diejenige des Bleiions 68·3, woraus für Bleijodid der Grenzwert 140·3 folgt. Endlich für das Kaliumjodid gilt nach den oben angeführten Wanderungsgeschwindigkeiten 142·6 als Grenzwert. Dividiert man nun die entsprechenden spezifischen Leitfähigkeiten durch diese Grenzwerte und durch 10^{-3}, so erhält man die Ionenkonzentrationen, welche den oben angegebenen Leitfähigkeitsmessungen entsprechen. Die Resultate dieser Divisionen sind in der folgenden Tabelle dargestellt, bei dem Bleijodid unter der Rubrik „gefunden",

Konzentration der Ionen in den gesättigten Lösungen.

Kaliumjodid-ionen	Bleijodidionen		Bleinitrat-ionen	Bleijodidionen	
	Gefunden	Berechnet		Gefunden	Berechnet
0	0·002873		0	0·002873	
0·001969	0·001770	0·001731	0·001872	0·002358	0·002366
0·002982	0·001351	0·001296	0·002837	0·002155	0·002175

Man ersieht sogleich aus diesen Zahlen, dass die Löslichkeit sowohl in den Kaliumjodidlösungen, wie in denen des Bleinitrats bedeutend kleiner ist, als in reinem Wasser, und weiter, dass die Verminderung durch äquivalente Mengen der zwei Salze sehr verschieden ist. Wir wollen nun die experimentellen Resultate mit den Forderungen des Prinzips der Löslichkeitsbeeinflussung quantitativ vergleichen.

Das Massenwirkungsgesetz erfordert im Falle einer gesättigten Lösung eines dreiionigen Salzes, dass das Produkt der Konzentration des zweiwertigen Ions in das Quadrat derjenigen des einwertigen Ions konstant bleiben soll, welches andere Salz auch zu gleicher Zeit gegenwärtig sein mag[2]). In diesem Falle soll also gelten:

---

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 198.
[2]) Diese Zeitschr. **9**, 627.

$$Pb \times (J)^2 = \text{konst.},$$

wo die chemischen Symbole die Konzentrationen der betreffenden Ionen darstellen. Sind m_0 die Löslichkeit des Bleijodids in reinem Wasser und m seine Löslichkeit in einer Kaliumjodid-, resp. Bleinitratlösung, deren Konzentration n beträgt (alle diese Grössen in Äquivalenten ausgedrückt), und sind a_0, a und a_1 die entsprechenden Dissociationswerte, dann gilt im Falle der Gegenwart des Bleinitrats folgende Gleichung:

$$(ma + na_1)\, m^2 a^2 = m_0^3 a_0^3,$$

und in dem der Gegenwart des Kaliumjodids:

$$ma(ma + na_1)^2 = m_0^3 a_0^3.$$

Der Wert $m_0 a_0$, die Konzentration der Ionen in der gesättigten Lösung in reinem Wasser, ist oben gleich 0·002873 gefunden, und die Werte von na_1, die Ionenkonzentrationen der Bleinitrat- und Kaliumjodidlösungen bei den vier Löslichkeitsversuchen, befinden sich in der ersten und vierten Spalte der letzten Tabelle. Daraus haben wir nach den zwei obigen Gleichungen die Werte von ma, die Ionenkonzentration des Bleijodids, berechnet. Die Lösung dieser kubischen Gleichungen kann sehr schell ausgeführt werden durch Einsetzen eines geschätzten Wertes von ma, Berechnung des Wertes der linken Seite der Gleichungen und Wiederholung des Prozesses, bis dieser Wert dem von $m_0^3 a_0^3$ gleichkommt. Die so ermittelten theoretischen Werte befinden sich in der letzten Tabelle unter der Rubrik „berechnet".

Die Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen und den theoretischen Werten ist, wenn auch nicht vollständig, doch ganz genügend, um die wesentliche Richtigkeit des Löslichkeitsprinzips zu beweisen. Die Abweichungen sind bei den zwei Bleinitratversuchen 0·9 und 0·3 und bei denen mit Kaliumjodid 4·1 und 2·2 %. Es ist aber dabei zu berücksichtigen, dass die Grösse ma nicht unmittelbar gemessen, sondern dass sie als Differenz zwei grösserer experimentell bestimmter Werte erhalten war, wodurch der prozentische Fehler sehr vergrössert wird. Um einen Begriff der existierenden Fehlerverhältnisse zu geben, sei es erwähnt, dass ein Fehler von einem halben Prozent in der Leitfähigkeit der mit Bleijodid gesättigten Bleinitratlösung und ein gleicher Fehler in der abzuziehenden Leitfähigkeit der reinen Bleinitratlösung in dem Wert ma einen Fehler bedingten, welcher 1·3 % bei der 0·003077-norm. Lösung, und 0·9 % bei der 0·002-norm. Lösung wahrscheinlich betragen würden. Gleiche Fehler bei den Versuchen mit Kaliumjodid würden Fehlern von 2·0, resp. 1·0 % in ma entsprechen. Man ersieht also, dass die Methode nicht sehr genaue

Resultate liefern kann, und dass die Differenzen zwischen den experimentellen und berechneten Werten nicht unwahrscheinlich von Versuchsfehlern herrühren.

Es ist somit durch diese Untersuchung innerhalb der (allerdings ziemlich weiten) Grenzen der Versuchsfehler festgestellt, dass die Löslichkeit des Bleijodids sowohl durch Bleinitrat, wie durch Kaliumjodid in solcher Weise vermindert wird, dass das Produkt der Konzentration der Bleiionen in das Quadrat der Konzentration der Jodionen konstant bleibt.

Boston, Massachusetts Institute of Technology,
January 1898.

Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn Wedell-Wedellsborg: „Ueber die Gültigkeit der Maxwellschen Gleichungen“[1]).

Von

Anton Scheye.

Herr Wedell-Wedellsborg sucht in seiner Abhandlung: „Über die Gültigkeit der Maxwellschen Gleichungen“ die Unrichtigkeit der letzteren unter anderem daraus zu erweisen, dass dieselben die Existenz einer tangentiellen Komponente der elektrischen Kraft in der Umgebung eines vom galvanischen Strome durchflossenen Leiters verlangen, was im Widerspruch zu den thatsächlich beobachteten Induktionserscheinungen stehe. Die Gründe, welche Herr Wedell-Wedellsborg für diese Meinung anführt, erscheinen mir jedoch nicht stichhaltig, und ich möchte im folgenden kurz meine Bedenken gegen seine Schlüsse darlegen.

Die üblichen Differentialgleichungen für die magnetelektrische und die Volta-Induktion leiden, vom Standpunkt der Maxwellschen Theorie aus betrachtet, an zwei Mängeln:

1. Es wird die Voraussetzung gemacht, dass irgendwo eintretende elektrische oder magnetische Vorgänge unmittelbar die entsprechenden Veränderungen des gesamten elektromagnetischen Feldes hervorrufen, während die genannte Theorie eine zwar grosse, aber doch endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Störungen annimmt.

2. Bei der Aufstellung der Gleichungen, welche das Prinzip der Erhaltung der Energie für die Induktionserscheinungen ausspricht, ist eine Energieart vernachlässigt, nämlich die elektrische Energie des galvanischen Stromes.

Die erste Vernachlässigung ist bei nicht zu schnellen Änderungen der elektrischen und magnetischen Kräfte durch die ausserordentliche Grösse der „kritischen Geschwindigkeit“ gerechtfertigt; die zweite Vernachlässigung dagegen ist es, die uns an dieser Stelle interessiert. Nach

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 367 (1897).

der Maxwellschen Theorie kommen bei der Berechnung der Induktionswirkungen zweier Ströme auf einander folgende Energiearten in Betracht: Die lebendige Kraft der bewegten Leiter, die thermische und chemische Energie an den Kontaktstellen, die Joulesche Wärme, die elektrokinetische Energie und die elektrische Energie. Der Hauptirrtum des Herrn Wedell-Wedellsborg scheint mir nun darin zu bestehen, dass er annimmt, die beiden letzten Energiearten seien von gleicher Grössenordnung; das ist aber keineswegs der Fall. Die elektrokinetische Energie ist bedingt durch das vom Strome hervorgerufene magnetische Feld, dessen Intensität auch bei geringer Stromstärke bekanntlich sehr gut messbar ist; die elektrische Energie dagegen, welche durch den Ausdruck:

$$\int \frac{K}{8\pi} \left\{ X^2 + Y^2 + Z^2 \right\} d\tau$$

gegeben wird, ist bei mässigen Stromstärken im allgemeinen sehr klein[1]). Berücksichtigt man diese Energieart, so wird in die Differentialgleichung der Induktion ein neues Glied eingeführt; inwiefern durch dasselbe aber in irgend einem Zeitpunkt eine diskontinuierliche Änderung der elektrischen Kraft gefordert werden sollte, wie Herr Wedell-Wedellsborg meint, ist mir unverständlich.

Um die Behauptung, dass die Maxwellschen Gleichungen mit den beobachteten Induktionserscheinungen nicht vereinbar sind, wirklich zu erweisen, müsste man den Ausdruck für die elektrische Energie so umformen, dass die Abhängigkeit von den Stromstärken in Evidenz tritt[2]), und zeigen, dass die durch das neuhinzugefügte Glied geforderte Modifikation in den Induktionserscheinungen so gross ist, dass dieselbe, wenn thatsächlich vorhanden, bereits bei der gegenwärtig erreichten Genauigkeit der experimentellen Methoden hätte bemerkt werden müssen.

Zum Schluss möchte ich noch darauf hinweisen, dass Hertz[3]) gezeigt hat, wie man gerade durch konsequente, beständig wiederholte Anwendung der von der älteren Theorie anerkannten Gesetze der magnetischen und elektromotorischen Wirkungen von geschlossenen Strömen und Magneten zu den Maxwellschen Gleichungen geführt wird.

---

[1]) Vergl. meine Note in der Zeitschrift für Mathematik und Physik **42**, 157 (1897).

[2]) Die Bedingungsgleichungen für das elektrische Potential eines konstanten galvanischen Stromes habe ich a. a. O. zusammengestellt.

[3]) Wied. Ann. **23**, 84 (1884).

Ein einfacher Versuch zur Demonstration des Ludwigschen Phänomens.

Von

Richard Abegg.

(Aus dem Göttinger Institut für physik. Chemie.)

(Mit 1 Figur im Text.)

Das Ludwigsche Phänomen[1]) — so ist die Bezeichnung, die der Erscheinung nach ihrem ersten Entdecker gebührt, trotzdem sie bisher den Namen ihres zweiten Entdeckers Ch. Soret[2]) trug — ist die durch Diffusion erfolgende Konzentrationsverschiebung, die in einer homogenen Lösung der gelöste Stoff erfährt, wenn die verschiedenen Teile der Lösung Temperaturdifferenzen aufweisen.

Der gelöste Stoff diffundiert dabei von Orten höherer zu solchen niederer Temperatur, und van't Hoff[3]) lehrte diese Erscheinung als eine Äusserung des der absoluten Temperatur proportionalen osmotischen Druckes verstehen, wodurch die Erscheinung natürlich ein beträchtlich erhöhtes Interesse gewonnen hat.

Trotzdem die Langsamkeit der Diffusionsvorgänge eine Erkennung des Eintritts dieses Phänomens erschwert, gelingt es durch Anwendung einiger Kunstgriffe doch, den Vorgang in verhältnismässig überraschend kurzer Zeit qualitativ deutlich nachzuweisen[4]), und zwar auf folgende Art:

In dem umstehend im Querschnitt skizzierten Apparat[5]) ist der innere Hohlraum durch die betreffende Lösung gefüllt; der äussere Mantel wird durch eine Querwand in zwei Kammern geteilt, von denen die untere durch kaltes Leitungswasser, die obere durch den Dampf

[1]) Wiener Akad. Ber. **20**, 539 (1856); vergl. Des Coudres, Wied. Ann. **52**, 191 (1894).

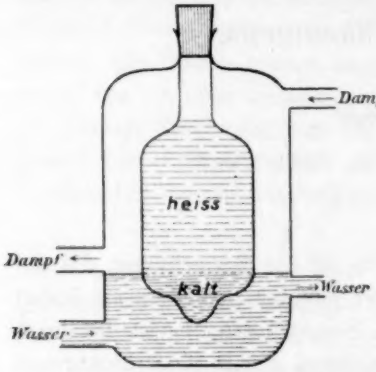
[2]) Arch. de sc. phys. et nat. Genève (3) **2**, 48 (1879).

[3]) Diese Zeitschr. **1**, 487 (1887).

[4]) Die elegante Methode von Johannisjanz (Wied. Ann. **2**, 24. 1877) ist wegen der bereits bestehenden Verschiedenheit des Brechungsvermögens am Ort des Temperatur- und Diffusionsgefälles zur Sichtbarmachung der Diffusion hier nicht geeignet.

[5]) den Herr Glasbläser Reinhardt, Hannover, Grünstr. 22 für M. 4.50 liefert.

siedenden Wassers durchströmt wird; so wird die Lösung im Bereich der oberen Kammer auf annähernd 100° erhitzt, in der unteren dagegen kalt erhalten. Durch einen den inneren Behälter dicht verschliessenden Stopfen wird das Verdunsten von Lösungsmittel verhindert.



Die Form des inneren Flüssigkeitsbehälters und die Lage der Querwand zwischen der Heiz- und der Kühlkammer ist so gewählt, dass 1. die Grenzfläche des heissen und kalten Teils der Lösung, also der Ort des osmotischen Druckgefälles, möglichst gross ist, da nach Fick[1]) die hindurchdiffundierende Menge des gelösten Stoffes ceteris paribus diesem Querschnitt proportional ist; dass 2. der kalte Teil möglichst kurz ist, da die Diffusion dem Quadrat der Entfernung umgekehrt proportional ist, und dass er 3. an Volum möglichst klein, gegenüber dem warmen Teil sei, wodurch bei gegebener diffundierter Menge natürlich schnell eine erhebliche Konzentrationserhöhung herbeigeführt wird.

Um die Konzentrationsanreicherung im kalten Teil der Lösung wahrzunehmen, verwendet man bei Wasserleitungstemperatur gesättigte Lösungen, so dass der aus dem warmen Teil in den kalten diffundierende gelöste Stoff in fester Form sich abscheidet. Zur Demonstration eignen sich offenbar besonders solche Stoffe, die 1. reichlich löslich sind — denn bei gegebener Temperaturdifferenz strebt der wärmere Teil stets den gleichen Bruchteil der (Sättigungs-)Konzentration in den kälteren zu entsenden, also in absoluter Menge um so mehr, je höher die Konzentration —, die 2. zur Bildung übersättigter Lösungen nicht neigen — denn sonst würde das erste Auftreten einer Krystallabscheidung erheblich verzögert werden können —, die 3. möglichst schnell diffundieren.

Von den untersuchten Salzen fand ich zur Demonstration am geeignetsten Chlornatrium, das bei einer Temperaturverschiedenheit von $+100^0$ und ca. $+9^0$ bereits in $^3/_4$ Stunden (bei den angewandten beiden [gleichen] Apparaten) die Abscheidung von Krystallen im kalten Teil der Lösung deutlich erkennen liess, während im Laufe einiger weiterer Stunden grosse Krystalldrusen aus Individuen von der Grössenordnung mehrerer Millimeter heranwachsen.

[1]) Pogg. Ann. **94**, 59 (1855); vergl. Nernst, diese Zeitschr. **2**, 613 (1888).

Fast noch besser eignet sich das viel reichlicher lösliche und schneller diffundierende Jodkalium, welches zwar erst nach ca. $1\,^1/_4$ Stunden eine Krystallabscheidung zeigte, diese jedoch innerhalb einer guten Viertelstunde zu einer ca 6 mm dicken Druse anwachsen liess. Dass *KJ* leicht sich übersättigt, lässt die Grösse der gewöhnlich im Handel erhältlichen Krystalle schliessen.

Mit Chlorkalium erhielt ich trotz dessen ebenso grossem Diffusionskoëffizienten noch nach zweistündigem Bestehen jener Temperaturdifferenz keine merkliche Krystallabscheidung, ebensowenig mit Chlorbaryum.

In neutraler gesättigter Kupfersulfatlösung trübt sich der erwärmte Teil unter Ausscheidung von basischem Salz, man muss also verdünnte Schwefelsäure mit Kupfersulfat gesättigt anwenden. Die erste erkennbare Abscheidung von Krystallen war in etwa zwei Stunden wahrnehmbar, bei längerer Versuchsdauer (1—2 Tagen) bildet sich im kalten Teil ein prächtiger Krystall aus, dessen Dimensionen schliesslich von der Grössenordnung des ganzen kalten Lösungsvolums werden. Offenbar hat Kupfersulfat eine grössere Fähigkeit sich zu übersättigen, als z. B. Chlornatrium, welches sehr bald viele Krystallisationscentra bildet[1]).

In bei Wasserleitungstemperatur gesättigter Natriumthiosulfatlösung bildete sich nach ca. $2\,^1/_2$ Stunden im kalten Teil der Lösung eine feine, etwa 8 mm lange Krystallnadel, welche in einer weiteren Stunde zu einem ebenso langen, ca. 2 mm dicken und 4 mm breiten klaren Krystall anwuchs. Diese Lösung ist als leicht übersättigbar bekannt. Alle vorstehend verwandten Salze sind bei 100° sehr erheblich viel löslicher als bei 10°, mit Ausnahme von Chlornatrium.

Wenn man übrigens, wie fast zu empfehlen, auf das Demonstrationsmittel der bezüglich des Zeitpunktes des Eintretens zufälligen, freiwilligen Krystallbildung verzichtet, kann man die Versuchszeit erheblich verkürzen, indem man zuerst beide Kammern des Apparats von kaltem Wasser durchströmen lässt und in den unteren Teil der gesättigten Lösung von Anfang an einen möglichst kleinen Krystall einbringt; dann erst stellt man die Temperaturdifferenz, wie früher angegeben, her und beobachtet den Ludwigschen Effekt an dem Wachsen des Krystalls, welches nun natürlich um so schneller erfolgt, je grösser der Salzgehalt der betreffenden gesättigten Lösung, und je schneller die Diffusion des Salzes ist. Hierfür ist Jodkalium wohl am geeignetsten;

[1]) Vergl. die interessante Untersuchung von Tammann, diese Zeitschr. **25**, 441 (1898).

das Anwachsen ist hier bereits im Verlauf einer $^1/_2$ Stunde so auffällig, dass das Experiment als Vorlesungsversuch dienen kann.

Obwohl quantitative Versuche nicht angestellt wurden, so scheinen sich doch verschiedene Salze verschiedener zu verhalten, als dies infolge von Unterschieden in der Übersättigungsfähigkeit und im Diffusionskoëffizient vorauszusehen ist. Es scheint — und diese Ansicht wird durch Versuche von Arrhenius[1]) gestützt, die sich in diesem Heft S. 187 referiert finden — dass für die quantitative Seite der Erscheinung die einfache van't Hoffsche Theorie nicht ausreicht, wonach im Gleichgewichtszustand zwischen warmer und kalter Lösung der osmotische Druck gleich, also das Verhältnis der Konzentrationen gleich dem reziproken Wert des Verhältnisses der absoluten Temperaturen sein sollte. Es dürfte bei gelösten Stoffen, im Gegensatz zu Gasen, der Umstand mitsprechen, dass kaltes und warmes Lösungsmittel als Stoffe von verschiedener physikalischer Natur fungieren; so wird namentlich bei Wasser die erhebliche Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstante[2]) auf die Verteilung der Ionen zwischen warmer und kalter Lösung sicher nicht ohne Einfluss sein[3]); allgemein: die verschiedene Natur von warmem und kaltem Lösungsmittel wird den Teilungskoëffizienten[4]) der verschiedenen Molekelgattungen von dem Wert 1 verschieden machen, den er für das gleiche und gleichtemperierte Lösungsmittel besitzt, so dass sich dem osmotischen Druckgefälle vorläufig noch unberechenbare Kräfte superponieren, welche von der Natur des Lösungsmittels und gelösten Körpers jeweils abhängen, und sowohl in gleicher wie entgegengesetzter Richtung wirksam sein können. Letzteres geht auch aus den citierten Arrheniusschen Beobachtungen mit Sicherheit hervor, die z. B. für 1-norm. $CuSO_4/2$-Lösung statt des Konzentrationsverhältnisses 1·133 für die Temperaturdifferenz 27°:67° den Wert 1·456 ergaben, also eine sehr viel stärkere Konzentrationsanreicherung des kalten Teils, als infolge des osmotischen Druckgefälles allein zu stande kommen könnte, während andere Lösungen trotz wahrscheinlich erreichten Gleichgewichtszustandes zu kleine Konzentrationsunterschiede aufwiesen.

[1]) Öfvers. af Kongl. Vetensk.-Akad. Förhandl. 1894, Nr. 2, S. 61, Stockholm.

[2]) Vergl. Heerwagen, Wied. Ann. **49**, 278 (1893); Drude, Wied. Ann. **59**, 50 (1896); Abegg, Wied. Ann. **62**, 257 (1897).

[3]) Vergl. Nernst, diese Zeitschr. **13**, 531 (1894).

[4]) Nernst, diese Zeitschr. **8**, 110 (1891).

Göttingen, 23. März 1898.

Ueber die Wirkung der *X*-Strahlen auf die Luminiscenz der Gase.

Von

Alexander v. Hemptinne.

Wenn eine Röhre, die ein Gas unter dem Druck von einigen mm Quecksilber enthält, der Einwirkung elektrischer Schwingungen unterworfen wird, so leuchtet sie; der Druck, bei dem sie zu leuchten beginnt, hängt von der Natur des Gases, von der elektrischen Spannung, von der Form und den Dimensionen des Apparates ab. Wird das Gas der Einwirkung von *X*-Strahlen ausgesetzt, so leuchtet es schon bei einem bedeutend höheren Druck, worauf ich früher[1]) bereits hingewiesen habe. Zweck der vorliegenden Arbeit ist: der Vergleich dieser charakteristischen Drucke bei verschiedenen Gasen und das Aufsuchen etwaiger gesetzmässiger Beziehungen.

Ein ca. 80 cm langes, in mm geteiltes Glasrohr taucht mit seinem unteren Ende in Quecksilber. Das andere Ende läuft in einen breiteren Teil AB aus, der ca. 10 cm Länge und 4 cm Durchmesser hat. Der Teil AB befindet sich zwischen zwei Zinkplatten von ca. 15 cm Höhe und 4 cm Breite. Die Platten sind durch Drähte mit zwei kupfernen Kugeln B und B' verbunden. Diese Kugeln, zwischen denen sich eine Funkenstrecke befindet, können mittels Mikrometerschraube näher und weiter gestellt werden. Sie haben einen Durchmesser von ca. 1 cm und sind mit Platinkappen versehen. Von den Kugeln führen zwei Drähte zu einem Tesla-Transformator. Ich benutzte als Elektrizitätsquelle die Teslasche Anordnung, weil die Benutzung einer Influenzmaschine, wegen der sehr schwankenden Leistungsfähigkeit, nicht ratsam erschien. Gegenüber dem breiten Teil AB der Röhre, in einer Entfernung von ca. 10—15 cm befindet sich eine Röntgenröhre, welche durch ein grosses Induktorium in Thätigkeit gesetzt wird. Das Induktorium ist vollständig unabhängig von den übrigen elektrischen Appa-

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 358.

raten und ist so weit entfernt, dass keine Influenzwirkung auf die Röhre ausgeübt wird. Zwischen der Röntgenröhre und der Versuchsröhre ist ein Schirm aus schwarzem Stoff angebracht. Die Länge der Funkenstrecke BB' muss derart eingestellt sein, dass die Funken gut ausgebildet sind; sie muss so klein sein, dass die Röhre, ohne zu funken, gleichmässig leuchtet; im vorliegenden Fall betrug die Funkenlänge ca. 4 mm.

Die genaue Bestimmung des Druckes, bei welchem die Röhre zu leuchten beginnt, ist eine ziemlich schwierige Operation, welche eine Reihe Vorsichtsmassregeln erheischt. Sowohl die Erwärmung der Kugeln, wie die übermässige Intensität der Funken kann Fehler erzeugen. Indess kann man genügend übereinstimmende Zahlen erhalten, wenn man nach folgendem Schema vorgeht:

1. Man notiert den Druck in der Röhre.
2. Man verdunkelt den Apparat.
3. Man schliesst den Strom.

Ist man in der Nähe des gesuchten Druckes, so bringen zwar die ersten Funken die Röhre zum Leuchten, dieses Leuchten ist aber nur vorübergehend. Man muss daher ca. 30 Sekunden warten, und wenn dann die Röhre nicht kontinuierlich leuchtet, so wird der Strom unterbrochen. Durch eine Umdrehung des Hahns wird der Druck um ca. $^1/_2$ mm verringert und der Versuch von neuem begonnen. Dies wird so lange fortgesetzt, bis die Röhre dauernd leuchtet. Eine Ablesung des Quecksilberstandes im graduierten Rohr und des Barometerstandes ergeben den gesuchten Druck. Um den Einfluss der Strahlen zu finden, pumpt man die Röhre vollständig leer und füllt sie mit frischem Gas. Diese Vorsichtsmassregel ist unerlässlich, weil eine Röhre, die bereits geleuchtet hat, viel leichter zu leuchten beginnt. Wenn die Röhre frisch gefüllt ist, so werden die Beobachtungen in genau derselben Weise wie früher gemacht, mit dem Unterschiede, dass nachdem man jedesmal 30 Sekunden gewartet und konstatiert hat, dass die Röhre dunkel bleibt, man den Strom nicht gleich unterbricht, sondern die Röntgenröhre funktionieren lässt. Man wartet dann weitere 30 Sekunden und beobachtet, ob das Versuchsrohr leuchtet oder nicht. In letzterem Fall setzt man den ganzen Apparat ausser Thätigkeit, verringert von neuem den Druck und so fort.

In der ersten Kolonne der nächsten Tabelle stehen die Molekulargewichte der Substanzen, in der zweiten die Drucke, bei denen sie unter der alleinigen Einwirkung elektrischer Schwingungen zu leuchten beginnen, in der dritten die betreffenden Drucke bei gleichzeitiger Wir-

kung elektrischer Schwingungen und X-Strahlen und in der vierten die prozentische Zunahme des Druckes, bewirkt durch die X-Strahlen.

Wasserstoff	2	71	94	32·4
Sauerstoff	32	51	68	33·3
Methylalkohol	32	17·5	27·5	57·1
Äthylalkohol	46	16·5	26	57·5
Äther	74	14	24	64·3
Chloroform	119	10	18	80

Wie leicht ersichtlich, liegt keine ausgeprägte Gesetzmässigkeit vor. Die einzige, wenn auch keineswegs quantitative Beziehung, die man aus den obigen Versuchen herauslesen könnte, besteht darin, dass mit steigendem Molekulargewicht auch der Einfluss der Röntgenstrahlen zu steigen scheint. Der Einfluss dieser Strahlen auf Körper von einfacher Zusammensetzung ist kleiner als auf kompliziertere Körper, wie ohne weiteres aus dem Vergleich der Zahlen für Sauerstoff und Methylalkohol hervorgeht.

Gegen die obige Versuchsanordnung könnte der Einwand erhoben werden, dass die Röhre nicht unter dem Einfluss der X-Strahlen ins Leuchten gerät, sondern durch die Nachbarschaft eines Apparates, der seinerseits elektrische Schwingungen hervorruft. Um diesem Einwand zu begegnen, stellte ich zwei Versuche an, welche den thatsächlichen Einfluss der Röntgenstrahlen ausser Zweifel setzen. Ich brachte zwischen Röntgenbirne und Versuchsrohr einen grossen Schirm aus dünnem Aluminium und beobachtete die gleichen Erscheinungen, wie vorhin. Bekanntlich ist ein solcher Schirm für X-Strahlen durchlässig, für elektrische Schwingungen hingegen undurchlässig. Ich benutzte ferner eine Röntgenbirne, die man beliebig evakuieren oder mit Luft füllen konnte: die Erscheinung trat auf, resp. verschwand gleichzeitig mit der charakteristischen grünen Fluorescenz.

Der Mechanismus der Elektrizitätsleitung durch Gase ist wenig bekannt, die Erklärungsversuche gewinnen indes eine um so breitere Unterlage, je mehr neue Erscheinungen beobachtet worden. Der Durchtritt der Elektrizität durch Gase vollzieht sich entweder durch freie Ionen oder auf irgend welche andere Weise. Wir wollen jetzt untersuchen, wie weit die bisherigen Versuche diese Alternative zu entscheiden gestatten.

Die X-Strahlen machen unter gewissen Umständen Gase leitend, da leuchtende Gase Elektrizitätsleiter sind. Villari[1]) hat gezeigt, dass

[1]) Compt. rend. **124**, 558.

die Entladung elektrischer Körper durch X-Strahlen ein Beweis dafür ist, dass diese Strahlen die Gasmolekeln in freie Ionen spalten. Diese Theorie genügt indes nicht, um das Leuchten der gesamten Gasmenge unter dem gleichzeitigen Einfluss von X-Strahlen und elektrischen Schwingungen zu erklären, da jedenfalls die Ionen nur in geringer Menge vorhanden sind und nur wenige auf die ganze leuchtende Gasmasse zerstreute Punkte bilden. Man muss deshalb zu anderen Erklärungsversuchen greifen. Swyngedauw[1]) und Guggenheimer[2]) haben gezeigt, dass die Schlagweite einer Funkenstrecke unter dem Einfluss von X-Strahlen vergrössert wird. Demzufolge müsste das Leuchten der Gase unter dem Einfluss dieser Strahlen dem Auftreten von Milliarden kleiner Fünkchen zwischen die einzelnen Molekeln zugeschrieben werden.

In letzter Zeit angestellte Versuche von Wiedemann und Schmidt[3]) scheinen den Beweis zu erbringen, dass die Anzahl der freien Ionen während des Durchgangs von Elektrizität durch Gase viel zu klein ist, im Vergleich zu den durchtretenden Elektrizitätsmengen.

Die Gesamtheit aller dieser Thatsachen führt zu folgender Anschauung, die natürlich nur mit all der Reserve aufgestellt werden kann, die in einer so schwierigen Frage erforderlich ist. Der Einfluss der X-Strahlen besteht darin, dass durch sie dem Äther eine gewisse Beweglichkeit erteilt wird, welche die intramolekularen Schwingungen der Atome begünstigt, infolgedessen die Dissociation einiger Molekeln bewirkt und — unter dem Einfluss einer elektrischen Spannung — das Auftreten von Milliarden Fünkchen von Molekel zu Molekel veranlasst. Der Durchtritt der Elektrizität durch Gase würde demnach nicht durch Ionen bewirkt werden, sondern eher durch Ätherverschiebungen, wie sie unzweifelhaft beim Auftreten eines elektrischen Funkens stattfinden. Ionen sind ebenfalls vorhanden, und sie beteiligen sich auch am Elektrizitätstransport, doch spielt ihre Anwesenheit und ihre Wirkung nur eine sekundäre Rolle.

Wenn die X-Strahlen das Leuchten der Gase aus dem Grunde erleichtern, dass sie das Zustandekommen von Funken begünstigen, so müsste man mit Kathodenstrahlen analoge Erscheinungen beobachten. Man könnte das mit Hilfe einer Lenardschen Röhre prüfen.

Ein leuchtendes Gas besitzt mehrere Eigenschaften, welche denen eines Leiters analog sind, unter anderem auch die Fähigkeit, Schirm-

---

[1]) Compt. rend. **122**, 374.
[2]) Compt. rend. **124**, 360.
[3]) Wied. Ann. **61**, 737 (1897).

wirkungen (nach Wiedemann) auszuüben. Man müsste daher erwarten, dass ein leuchtendes Rohr, ähnlich wie Metalle, die X-Strahlen absorbieren würde. Ein Versuch zeigte, dass dies nicht der Fall ist. Zwei zugeschmolzene Glasröhren von ca. 18 mm Durchmesser und 17 cm Länge, welche Luft von 50 mm Druck enthielten, wurden auf eine Schachtel gelegt, welche eine photographische Platte enthielt. Auf die eine Röhre wurden zwei Ringe von Stanniol geklebt, von welchen Drähte zu einem Teslaapparat führten. Wenn dieser in Thätigkeit gesetzt wurde, so leuchtete die Röhre. Eine Röntgenphotographie zeigte indes keinerlei Unterschied in der Absorption beider Röhren.

Gent, August 1897.

Berichtigung.

Von

R. Luther.

In meiner Polemik mit Bucherer habe ich behauptet, dass der Satz: „Gleichartige heteronome Elemente mit gesättigten Lösungen haben dieselbe elektromotorische Kraft unabhängig vom Lösungsmittel" — auch für krystallwasserhaltige Bodenkörper Gültigkeit hat. In diesem Punkte habe ich offenbar Unrecht, Bucherer und Lash Miller[1]) dagegen Recht.

Aus der detaillierten Betrachtung eines Kreisprozesses gelangt man leicht zur richtigen Anschauung, dass in zwei gesättigten Lösungen etwa von $CuSO_4 + 5aq.$ in verschiedenen Lösungsmitteln A und B, wohl $CuSO_4 + 5aq.$ beiderseits die gleiche freie Energie hat, nicht aber $CuSO_4$ für sich.

Symbolisch lässt sich das etwa folgendermassen ausdrücken:

$$\left[F(CuSO_4)_A - F(CuSO_4)_B\right] + 5\left[F(H_2O)_A - F(H_2O)_B\right] =$$
$$= \left[F(CuSO_4 + 5aq.)_A - F(CuSO_4 + 5aq.)_B\right] = 0.$$

Für meine Elemente kam aber nur die freie Energie von $CuSO_4$ in Betracht, und statt des Ausdrucks für die elektromotorische Kraft derartiger Elemente:

$$\pi_A - \pi_B = 0$$

ist zu setzen:

$$\pi_A - \pi_B = \frac{N}{E} RT \ln \frac{p_A}{p_B}.$$

Hier bedeutet E die Anzahl Coulombs, die zum Transport von einem Mol Anhydrid nötig sind, N die Anzahl der Krystallwassermole, die mit einem Mol Anhydrid zu festem Hydrat verbunden sind, p_A und p_B die Partialdrucke des Wasserdampfs über den beiden gesättigten Lösungen.

Mit steigendem Alkoholgehalt muss dann, entsprechend dem geringeren Dampfdruck des Wassers, π_B kleiner werden, obgleich anderer-

[1]) Journ. of physic. chem. **1**, 521 (1896—1897) Referat.

seits durch die abnehmende Löslichkeit der Salze der Dampfdruck langsamer als proportional der zugesetzten Alkoholmenge fällt.

Die von mir gemessene elektromotorische Kraft der gesättigten heteronomen Elemente zeigt durchweg eine derartige Abnahme mit steigendem Alkoholgehalt, wenn auch nicht in dem Masse, wie sich angenähert schätzen lässt.

Bei steigendem Alkoholgehalt wird also π so lange abnehmen, als der Bodenkörper das ursprüngliche Hydrat ist. Wenn der Dampfdruck der gesättigten Lösung gleich dem Dampfdruck des Systems: Hydrat + wasserärmeres Hydrat geworden ist, so tritt dieses neben dem ursprünglichen Hydrat auf. Von hier ab bleibt bei steigendem Alkoholzusatz die Zusammensetzung der Lösung, des Dampfraumes und die elektromotorische Kraft so lange konstant (vollständiges Gleichgewicht: vier Phasen, drei Stoffe) bis das höhere Hydrat durch den weiterhin zugesetzten Alkohol aufgezehrt ist. Bei weiterem Alkoholzusatz nimmt dann die elektromotorische Kraft wieder stetig ab bis zum Auftreten des nächst niedrigeren Hydrats u. s. w.

Der Satz von der Konstanz der elektromotorischen Kraft von Elementen mit dem gleichen Bodenkörper gilt übrigens nicht einmal für „rein wässerige" Lösungen. Das ergiebt sich aus der von Bakhuis Roozeboom gefundenen Thatsache, dass bei ein und derselben Temperatur zwei verschieden zusammengesetzte Lösungen mit demselben Bodenkörper im Gleichgewicht sein können. Zwei derartige Lösungen, etwa von $CaCl_2$, werden wohl bezüglich $CaCl_2 + 6H_2O$ im (Verteilungs)-Gleichgewicht sein, nicht aber in Bezug auf $CaCl_2$ oder H_2O.

Tauchen wir daher in jede der beiden Lösungen je eine in Bezug auf Calcium und eine in Bezug auf Chlor umkehrbare Elektrode ein, so werden diese beiden Elemente eine verschiedene elektromotorische Kraft haben, und zwar wird das Element, dessen Lösung überschüssiges Wasser enthält, stärker als das andere sein. Beim Gegeneinanderschalten wird daher durch den Strom im Element mit überschüssigem, gelöstem Anhydrid dieses verschwinden, und infolgedessen das Hydrat $CaCl_2 + 6H_2O$ ausfallen. Im anderen Element mit überschüssigem Wasser wird $CaCl_2$ entstehen und daher ebenfalls $CaCl_2 + 6H_2O$ sich fest ausscheiden, wodurch die Menge der flüssigen Phase in beiden Elementen abnehmen muss.

Verwenden wir umgekehrt die Verschiedenheit der freien Energie (der Dampfdrucke) des Wassers in beiden Lösungen elektromotorisch, indem wir beiderseits je eine Wasserstoff- und eine Sauerstoffelektrode eintauchen, so werden auch diese beiden Gaselemente eine verschiedene

elektromotorische Kraft haben, aber die Differenz wird sechsmal kleiner sein als die Differenz der elektromotorischen Kraft der beiden *Ca|Cl*-Elemente. Stärker wird jetzt das Element mit überschüssigem Anhydrid sein, und bei Stromschluss wird in der Lösung mit überschüssigem Anhydrid Wasser gebildet, im anderen dagegen zerlegt werden, wodurch beiderseits $CaCl_2 + 6H_2O$ ausfallen, und die Menge der flüssigen Phase sich verringern wird.

Sowohl bei der *Ca|Cl*-, wie bei der *H|O*-Konzentrationskette wird also bei Stromschluss beiderseits $CaCl_2 + 6H_2O$ ausfallen, und der Prozess wird in beiden Fällen so lange vor sich gehen, bis eine der beiden gesättigten Lösungen verschwunden ist. In beiden Fällen verwerten wir also elektromotorisch den Vorgang, der freiwillig bei der direkten Vermischung der beiden gesättigten Lösungen vor sich gehen würde.

Referate.

1. Zur Kenntnis der aliphatischen Kohlenstoffketten von N. Menschutkin (Ber. **30**, 2775—2784. 1897). Es wurde die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Bromallyl und primären Aminen untersucht; für die Konstante $k = \log \frac{A - x/2}{A - x} \cdot \frac{1}{t}$ (vgl. **17**, 196) ergaben sich folgende Regelmässigkeiten.

Die Amine mit gerader Kette haben die Konstanten:

	K
$H_2N.CH_3$	8302
$H_2N.CH_2CH_3$	3807
$H_2N.CH_2.CH_2.CH_3$	3783
$H_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	3886
$H_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	3790
$H_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	3537

Während zwischen den beiden ersten Gliedern ein grosser Sprung besteht, haben die folgenden fast dieselbe Konstante. Durch Einführung einer Seitenkette am ersten (α-) Kohlenstoffatom neben Stickstoff geht die Konstante auf rund 1200 herunter (die Homologen geben 1257, 1200, 1189); führt man noch ein α-Methyl ein, so dass das erste Kohlenstoffatom tertiär wird (α-α-), so wird die Konstante noch viel kleiner, 314 und 270.

An zweiter und dritter Stelle (β- und γ-Kohlenstoff) substituierte Amine zeigen eine geringere Verminderung,

$H_2N.CH_2.\underset{\dot{C}H_3}{CH}.CH_3$ hat 2759, $H_2N.CH_2.CH_2.\underset{\dot{C}H_3}{CH}.CH_3$ hat 2985;

beide Konstanten kommen sich nahe.

Äthyl an Stelle von Methyl in der Seitenkette giebt in der α-Stelle starke Verminderung: 672 statt 1200. Zwei Methyle in α- und β-Stelle geben etwas grössere Geschwindigkeit, als zwei α-Methyle: 586 statt rund 300.

Ganz die gleichen Gesetzmässigkeiten ergeben sich für die Veresterung der Alkohole mit Essigsäureanhydrid (**1**, 611). *W. O.*

---

2. Über die Regelmässigkeiten der Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verbindungen von N. Menschutkin (Ber. **30**, 2784—2791. 1897). Auch für die Siedepunkte lassen sich ganz ähnliche Einflüsse von Substituenten je nach der Stellung nachweisen.

Über diese Bemerkung entspinnt sich ein Prioritätsstreit zwischen A. Naumann und Menschutkin (a. a. O. **31**, 30 und 313).

Allgemein ist zu der Sache zu bemerken, dass die Aufsuchung von Gesetzmässigkeiten konstitutiver Natur, wie sie hier angestrebt wird, den nächsten und wichtigsten Weg für die Entwickelung der Stöchiometrie der Eigenschaften chemischer Verbindungen bildet. *W. O.*

---

3. Über die gegenseitige Umwandlung der optischen Antipoden von P. Walden und O. Lutz (Ber. **30**, 2795—2798. 1897). Durch Behandeln von *l*-Brombernsteinsäure mit methylalkoholischem Ammoniak wird ein Ammoniaksalz erhalten, für dessen Säure sich die Konstitution einer Aminobernsteinsäure ergiebt, welche rechts dreht. Mit Baryt gekocht, wird das Salz der rechten Äpfelsäure gebildet.

Umgekehrt entsteht aus derselben *l*-Brombernsteinsäure mittels Silberoxyd linke Äpfelsäure.

Vollkommen entsprechend verhält sich *d*-Brombernsteinsäure. *W. O.*

---

4. Über ein neues, die Drehung steigerndes Mittel von P. Walden (Ber. **30**, 2889—2895. 1897). Das Mittel besteht in dem Zusatz von Uranylnitrat zu der alkalisch gemachten Flüssigkeit. Dadurch wird z. B. bei der Äpfelsäure die Drehung auf den fünfhundertfachen Wert gesteigert, bei Weinsäure auf den zwanzigfachen.

Die Wirkung tritt nur bei Hydroxyl enthaltenden Stoffen auf und erreicht ein Maximum bei einem Mol Uransalz auf ein Mol der Säure plus etwa vier Mol Kalilösung. *W. O.*

---

5. Notiz über die Herstellung des Kadmium-Normalelements von W. Jäger (Elektrotechn. Ztschr. 1897, Heft 42). Als Form wird die von Lord Rayleigh angegebene H-Form gewählt; das Kadmium wird als Amalgam (1 *Cd* auf 6 *Hg*) angewendet, das Quecksilber entweder flüssig oder für versandfähige Elemente auf Platin (Drahtspirale oder Blech) niedergeschlagen. Das Kadmiumsulfat darf nicht sauer sein; im übrigen gelten die Erfahrungen für das Clarkelement. Die elektromotorische Kraft ist 1·019 int. Volt bei 20°, die Temperaturabhängigkeit ist gegeben durch:

$$E_t = E_v - 3{\cdot}8 \times 10^{-5}(t-20) - 0{\cdot}065 \times 10^{-5}(t-20)^2.$$

Die Konstanz und Reproduzierbarkeit geht auf 0·0001 V. *W. O.*

---

6. Über die zweiten Differentialkoëffizienten von Gibbs' Funktion ζ. Die Dampfdrucke, Gefrier- und Siedepunkte ternärer Gemenge von W. Lash Miller (Journ. phys. chem. **1**, 633—642. 1897). Aus der Definition der Funktion ζ folgt $\frac{d\mu_1}{dm_2}(tpm) = \frac{d\mu_2}{dm_1}(tpm)$. Diese Gleichung giebt für jede Form, durch welche man das chemische Potential μ ausdrücken kann, eine bestimmte Beziehung zwischen den dabei auftretenden Grössen, und der Verf. zeigt, wie eine Anzahl verschiedenartiger Gesetzmässigkeiten dadurch abgeleitet werden können. Die Erörterungen beschäftigen sich mit ternären Gemengen und beziehen sich auf die Löslichkeit, die elektromotorischen Kräfte, Gefriertemperaturen und Dampfdrucke. *W. O.*

---

7. Die Oberflächenspannung einiger verdünnter wässeriger Lösungen, bestimmt nach der Wellenmethode von E. Dorsey (Phil. Mag. (5) **44**, 369—396. 1898). Die Abhandlung beginnt mit einer geschichtlichen und kritischen Zusammenstellung der bisherigen Untersuchungen, wobei die in dem Randwinkel

belegenen Unsicherheiten betont werden. Es wurde daher das Verfahren benutzt, nach welchem in der Oberfläche der Flüssigkeit Wellen erzeugt werden, indem eine eben eingetauchte Glasplatte durch eine Stimmgabel in Schwingungen versetzt wird. Ist V die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenbewegung, T die Oberflächenspannung, λ die Wellenlänge, ϱ die Dichte der Flüssigkeit, h deren Tiefe und g die Schwerebeschleunigung, so gilt nach Lord Kelvin:

$$V^2 = \left\{ g\frac{\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi T}{\varrho\lambda} \right\} \tan h \frac{2\pi h}{\lambda}.$$

Ist h relativ gross, so verschwindet sein Einfluss, und die Gleichung giebt, wenn $n = \frac{1}{V}$ gesetzt wird:

$$T = \varrho \left\{ \frac{\lambda^3 n^2}{2\pi} - g\frac{\lambda^2}{4\pi^2} \right\}.$$

Für kleine Wellen ist das erste Glied bei weitem das grössere. Da die zu bestimmende Grösse T dem Quadrat der Schwingungszahl und dem Kubus der Wellenlänge proportional ist, so haben Fehler in diesen Grössen den zweifachen, bez. dreifachen Einfluss auf T; sie müssen also sehr sorgfältig gemessen werden.

Der Verf. beschreibt eingehend die (ziemlich verwickelte) Versuchsanordnung. Da die Versuche am genauesten für möglichst kleine Amplituden ausfallen, so wurde λ mittels eines auf einer Teilmaschine befestigten Mikroskops gemessen, indem durch die erregende Stimmgabel auch eine Blendung bethätigt wurde, welche dieselbe Frequenz wie die Wellen hatte; dadurch erschienen die fortschreitenden Wellen stehend und konnten gut gemessen werden. Wegen der Einzelheiten des Aufbaues, der Berichtigungen und der Messungen muss auf die Abhandlung verwiesen werden; die erreichte Genauigkeit wird vom Verf. auf etwa 0·1% geschätzt.

Der Einfluss aufgelöster Salze ergab sich als proportional dem Gehalt, so dass sich die Oberflächenspannung durch eine Formel von der Gestalt:

$$T = T_w + kc$$

darstellen lässt, wo T_w die Oberflächenspannung des Wassers, c den Molekulargehalt der Lösung und k eine Stoffkonstante darstellt. Das gleiche ist, wie bekannt, auch von älteren Forschern gefunden worden. Die Konstanten k sind:

	$NaCl$	KCl	$\frac{1}{2}Na_2CO_3$	$\frac{1}{2}K_2CO_3$	$\frac{1}{2}ZnSO_4$
$k =$	1·53	1·71	2·00	1·77	1·86

Eine vergleichende Zusammenstellung mit den von anderen Forschern gefundenen Koëffizienten zeigt sehr erhebliche Abweichungen, so dass Schlüsse irgend welcher Art aus den Zahlen nicht zulässig sind.

Für Wasser wurde (in Dynen pro Centimeter) $T_{18} = 73{\cdot}24$ und $T_0 = 75{\cdot}98$ gefunden. Der Wert ist kleiner als der von Quincke, stimmt aber sehr gut mit dem von Volkmann (und beweist damit, dass bei Wasser / Glas der Randwinkel Null ist, Ref.). *W. O.*

---

8. Die Messung geringer Gasdrucke von Ch. F. Brush (Phil. Mag. (5) **44**, 415—421. 1898). Es wird ein vervollkommnetes Manometer nach Mac Leod beschrieben, in welchem der schmale Ansatz, in welchem das Gas gesammelt wird, durch einen breiten (zur Vermeidung veränderlicher Kapillardepression) von besonderer Einrichtung ersetzt ist. Das Stück besteht aus einem 2 cm weiten Rohr, in welches ein nur ganz wenig engeres, unten geschlossenes Rohr eingesetzt wird;

beide werden an den Rändern verschmolzen. Das innere Rohr hat unten eine angeschliffene Kugelfläche von grossem Radius, und die Einstellung besteht darin, dass man das Quecksilber mit dem untersten Pol der Kugelfläche in Berührung bringt. Das Volum des entsprechenden Luftraumes ist durch Auswägen mit Quecksilber festgestellt.

Unter Benutzung eines guten Kathetometers giebt der Verf. an, dass er kleine Drucke auf 0·00000002 Atm. genau hat messen können. *W. O.*

---

9. Die Geschwindigkeit der Bewegung und der Wiederverbindung der Ionen von Gasen, die den Röntgenstrahlen ausgesetzt waren von E. Rutherford (Phil. Mag. (5) **44**, 442—440. 1897). Gase, die den Röntgenstrahlen ausgesetzt waren, werden leitend und verlieren diese Eigenschaft ziemlich schnell. Um diese Dauer zu messen, hat der Verf. einerseits aktive Luft mit einer bestimmten Geschwindigkeit durch eine Röhre geblasen und in verschiedener Entfernung ihre Leitfähigkeit bestimmt, andererseits diese zu gemessenen Zeiten nach der Erregung gemessen. Eine einfache Theorie ergiebt die Formel $\frac{1}{n} - \frac{1}{N} = \alpha t$, wo N die grösste Menge der leitenden Teilchen und n die Menge nach der Zeit t ist. Die Messungen stimmen genügend mit der Formel überein.

Die Versuche mit verschiedenen Gasen gaben für die Zeit, bis zu der die Hälfte der Leitfähigkeit verschwunden war, Werte zwischen 0·05 Sek. (Wasserstoff) und 0·18 Sek. (Chlor), doch zeigt sich keine einfache Beziehung. Die bei gleicher Bestrahlung erreichte Leitfähigkeit war gleichfalls sehr verschieden, 0·5 (Luft = 1) bei Wasserstoff bis 18 bei Chlor. Die Zahlen waren indessen von anwesendem Staub abhängig, ebenso von der Intensität der Strahlung.

Auf Grund einer von J. J. Thomson gegebenen Theorie wird die Wanderungsgeschwindigkeit der „Ionen" des Gases berechnet, und es ergiebt sich:

	Geschwindigkeit
Wasserstoff	10·4 cm/Sek.
Sauerstoff	2·8 „
Stickstoff	3·2 „
Luft	3·2 „
Kohlendioxyd	2·15 „
Schwefeldioxyd	0·99 „
Chlor	2 „
Chlorwasserstoff	2·55 „

Die Geschwindigkeiten sind in grober Annäherung den Quadratwurzeln aus den Dichten proportional. Es wird eine Rechnung auf Grund der kinetischen Hypothese ausgeführt, welche weit abweichende Zahlen, z. B. 340 cm/Sek. für Wasserstoff liefert. Zur Erklärung wird angenommen, dass sich die Ionen mit einem Nebel von neutralen Molekeln umgeben, welche durch elektrostatische Anziehung festgehalten werden, so dass grössere Massen zu bewegen und grössere Reibungen zu überwinden sind. *W. O.*

---

10. Die Elektrolyse und elektrische Leitfähigkeit gewisser Stoffe in flüssigem Ammoniak von H. P. Cardy (Journ. Phys. Chem. **1**, 707—713. 1897). Flüssiges Ammoniak ist wie bekannt ein sehr schlechter Leiter, wird aber durch

die Auflösung von Salzen ein guter. Die Salzlösungen verhalten sich wie wässerige bezüglich der Elektrolyse.

Die blaue Lösung von Natrium in Ammoniak leitet sehr gut, ohne Gas zu entwickeln oder Polarisation zu zeigen; doch zeigt sich bei verdünnten Lösungen die Flüssigkeit an der Kathode stärker gefärbt. Dem Verf. scheint es, als leite das Natrium trotz seines gelösten Zustandes metallisch.

Folgende molekulare Leitfähigkeiten wurden bestimmt, für welche nur eine mässige Genauigkeit in Anspruch genommen wird:

	v	μ		v	μ
KJ	80	169	NH_4J	40	146
	100	178		50	155
	110	179		60	173
KBr	100	169	$NaBr$	140	154
	120	179		150	158
	135	181	NaJ	150	166
KNO_3	80	123	$AgNO_3$	140	147
	100	124	HgJ_2	150	102
	120	131	$Hg(CN)_2$	130	39
NH_4Cl	40	96·5	$Pb(NO_3)_2$	105	77
	50	98·5		130	88
	55	99	Na	4·28	393
	61·5	103		3·97	413
NH_4Br	40	124		3·8	448
	50	132			
	57·5	143			
	67·5	144			

Diese Zahlen beziehen sich auf die Temperatur des siedenden Ammoniaks, — 34° Sie sind grösser, als die für Wasser und zeigen, dass flüssiges Ammoniak bezüglich seiner ionisierenden Kraft und der Geschwindigkeit der Ionen darin mit dem Wasser vergleichbar ist oder es übertrifft.

Das Resultat ist im Widerspruch mit in letzter Zeit ausgesprochenen Ansichten, denen zufolge die „ionisierende Kraft" wesentlich vom Gehalt des Lösungsmittels an Sauerstoff abhängig sein soll. *W. O.*

---

11. Theorie der Flüssigkeiten mit einfachen Molekeln von G. Bakker (Journ. de Phys. (3) **6**, 577—588. 1897). Der Verf. entwickelt eine kinetisch-thermodynamische Theorie, aus welcher er die Beziehung $\frac{\lambda}{d_2 - d_1} = \text{konst.}$ ableitet, wo λ die Verdampfungswärme, d_2 die Dichte der Flüssigkeit, d_1 die des Dampfes im Gleichgewichte ist. An den vorhandenen Versuchen mit Wasser, Äther, Chloroform, Aceton, Stickoxydul, Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff bestätigt sich die Formel in weitem Umfange. *W. O.*

---

12. Thermochemische Untersuchungen über einige gechlorte Verbindungen der Acetyl-, Benzoyl- und Salicylreihe von P. Rivals (Ann. chim. phys. (7) **12**, 501—569. 1897). Die Einzelergebnisse dieser Arbeiten sind zum Teil schon nach

anderen Quellen mitgeteilt worden. Nachstehend seien die vom Verf. aus seinen Versuchen gezogenen Schlüsse wiedergegeben.

Die Verdünnungswärmen der Trichloressigsäure ändern sich zwischen $-25\,K$ und $+27\,K$ nach der Verdünnung. Bei starken Konzentrationen löst sich die Trichloressigsäure unter Wärmeverbrauch, wie alle anderen organischen Säuren; bei grossen Verdünnungen erfolgt eine Wärmeentwickelung. Diesen grossen Veränderungen der Wärmeentwickelung entsprechen Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit. Auf diese Weise liess sich die elektrolytische Dissociationswärme unmittelbar bestimmen, und deren Wert stimmt mit der Formel von Ostwald und den Messungen der Neutralisationswärme überein.

Auch der Einfluss der Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure auf die elektrolytische Dissociation der Trichloressigsäure wurde nachgewiesen.

Es wurden die Bildungswärmen der festen Salze der neutralen Mono- und Trichloracetate bestimmt. Die anomale Thatsache, dass die Neutralisationswärme des Natrons mit Trichloressigsäure geringer ist, als mit Monochloressigsäure lässt sich auf den (in diesem Falle sehr grossen) Einfluss des Lösungsmittels zurückführen. Die Bildungswärmen der festen Ammoniaksalze wachsen regelmässig von der Mono- zur Trichloressigsäure.

Die Bildungswärmen der Amide folgen einer aufsteigenden Reihe, und aus der Gesamtheit der vorhandenen Messungen lässt sich entnehmen, dass die Spaltung eines Ammoniaksalzes in festes Amid und festes Wasser einer Wärmetönung von nahe $-20\,K$ entspricht.

Auch die Untersuchung der Äthylester führt zu dem Schlusse, dass die durch den Eintritt des Chlors gesteigerte Acidität der Essigsäure sich in der gesteigerten Bildungswärme äussert.

In der Benzoësäure hat dagegen der Eintritt des Chlors keinen solchen Einfluss, indem die Bildungswärmen unverändert bleiben. Die Wirkung phenolischer Hydroxyle wird dagegen durch den Eintritt elektronegativer Radikale gesteigert.

Die Untersuchung der gechlorten Aldehyde und deren Derivate (Acetale) lässt keinen Einfluss des Chlors erkennen.

Die Substitution des Chlors in den Aldehyden zu gechlorten Aldehyden einerseits, zu Säurechloriden andererseits entwickelt trotz der Verschiedenheit der chemischen Funktionen sehr nahe die gleiche Wärmemenge.

Die Umwandlung eines Aldehyds in die zugehörige Säure entwickelt um so mehr Wärme, je schwerer und namentlich je kondensierter das Säureradikal ist.

In gleichem Sinne nimmt die Wärmetönung der Umsetzung des Säurechlorids mit (festem) Wasser unter Bildung fester Säure ab und wird negativ. Daraus folgt, dass die Umwandlung eines Aldehyds in das Säurechlorid um so mehr Wärme entwickelt, je schwerer und kondensierter das Radikal wird.

Die Bildungswärmen des Phtalids und des Phtalylchlorürs führen zu asymmetrischen Formeln für diese Verbindungen.

Die Chlorsubstitution im Salicylaldehyd ist entwickelt um $120\,K$ weniger Wärme, als die Chlorsubstitution in der isomeren Benzoësäure. Die übrigen Chlorierungen der Salicylabkömmlinge geben normale Werte. *W. O.*

---

13. Über die Form der Atome von C. Fourlinne (Reims 1896, 37 S.). Berechnet man die Volume gleich hoher Würfel, Oktaeder, Dodekaeder und Ikosaeder,

so erhält man Zahlen, die den Atomgewichten von Fluor, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff nahe proportional sind. Der Verf. nimmt daher an, dass alle Materie an sich gleich dicht ist, und dass die angegebenen geometrischen Formen die thatsächlichen Formen der Atome der genannten Elemente darstellen. Aus diesen Annahmen zieht er einige Schlüsse, die er mit den Thatsachen in Übereinstimmung findet. Er hält es daher für möglich, die ganze Mannigfaltigkeit der physischen Erscheinungen durch Reduktion auf die geometrischen Eigenschaften der konstituierenden Atome darzustellen. *W. O.*

---

14. Experimentaluntersuchungen über den Ursprung der Berührungselektrizität von C. Christiansen (Wied. Ann. 545—568. 1897). Die Versuche beziehen sich auf die Wechselwirkung zwischen einem ausfliessenden Metall- (Quecksilber- oder Amalgam-) Strahl und dem umgebenden Gase. Es ergiebt sich, dass bei chemischer Wechselwirkung in vielen Fällen der Strahl lang wird, d. h. sich spät oder gar nicht in Tröpfchen auflöst. Auch war es möglich, die Aufnahme von Sauerstoff durch das ausfliessende Amalgam in einem passenden geschlossenen Apparate, der Druckmessungen an einer abgeschlossenen Gasmenge, durch die der Strahl floss, ermöglichte, nachzuweisen. Die Geschwindigkeiten der Reaktion ist von anwesendem Wasser in hohem Masse abhängig und folgt im allgemeinen dem Verwandtschaftsgrade des vorhandenen Metalls zum Sauerstoff. *W. O.*

---

15. Über die Dampfdrucke verdünnter wässeriger Lösungen von 0° von C. Dieterici (Wied. Ann. **62**, 616—643. 1897). Drei Gefässe, von denen eines reines Wasser, das zweite eine bestimmte, unverändert bleibende Lösung, das dritte die zu untersuchende Lösung enthielt, waren durch Röhren und Hähne so untereinander verbunden, dass man sie mit beiden Seiten eines empfindlichen Druckmessers nach Bedarf in Verbindung setzen konnte. Der Druckmesser konnte dann so benutzt werden, dass er die drei Druckunterschiede in den drei Gefässen zur Messung brachte, und hieraus ergab sich nach der Messung der absoluten Empfindlichkeit des Druckmessers der Dampfdruckunterschied zwischen Lösung und reinem Wasser nebst den erforderlichen Daten zur Prüfung der Zuverlässigkeit der Beobachtungen. Der Druckmesser bestand aus einer auf einen abgeschliffenen Trichter von 7 cm gekitteten dünnen Glasplatte, die in der Mitte mit einem Gewicht von 15 g versehen war und so benutzt wurde, dass durch den Druckunterschied das Gewicht gehoben wird. Die Bewegungen werden auf einen Spiegel übertragen und mit Fernrohr und Skala abgelesen. Ausserdem wurde noch ein um die Hälfte weniger empfindlicher Druckmesser benutzt, der eine gewellte Neusilberplatte enthielt und viel grössere Druckunterschiede vertrug.

Die Flüssigkeiten wurden in Platinfläschchen gebracht, die mit Glasröhren und Schliffen mit dem übrigen Apparat in Verbindung gesetzt waren, und nach den Vorschriften beim Eiskalorimeter in Eis verpackt wurden.

Die Genauigkeit war durch die unausgeglichenen Temperaturunterschiede von 0·002° beschränkt; die Druckmessung hätte eine höhere gestattet. Der wahrscheinliche Fehler ist dadurch ziemlich gross; etwa 0·7 % bei normalen Lösungen und entsprechend grösser bei den verdünnteren. Es wurden deshalb nur Versuche zwischen 1 und 0·1-normal gemacht, und zwar gelangten zur Messung Lösungen

von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlornatrium, Chlorcalcium, Rohrzucker, Dextrose, Harnstoff. Als allgemeines Ergebnis lässt sich aussprechen, dass die molekularen Dampfdruckverminderungen mit abnehmender Konzentration geringer werden, und zwar nicht nur bei Nichtelektrolyten, sondern auch bei Elektrolyten, insbesondere Schwefelsäure. Der Verf. diskutiert die vorhandenen Messungen der Gefrierpunktserniedrigung mit Bezug auf dies Ergebnis und findet eine wenigstens qualitative Übereinstimmung mit denen von ihnen, denen er das meiste Zutrauen schenkt. Die von ihm in Anspruch genommene Bedeutung für die Dissociationstheorie dürften diese Messungen wegen der nicht erheblichen Genauigkeit und wegen des geringen Konzentrationsintervalls kaum haben; auch ist die Gesamtkonzentration noch zu gross, um die Lösungsgesetze unbedenklich anwenden zu können.

W. O.

---

16. Über die Absorption von Gasen in Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen von Ch. Bohr (Wied. Ann. **62**, 644—651. 1897). Ist a die Anzahl ccm Gas (auf 0° reduziert), welche von 100 ccm Flüssigkeit aufgenommen werden, T die absolute Temperatur, n und K Konstanten, so gilt innerhalb eines ziemlich weiten Temperaturumfangs diese Beziehung $a(T - n) = K$. Der Verf. giebt eine Reihe von Tabellen über fast alle untersuchten Gase und zeigt, dass die Beziehung innerhalb der Versuchsfehler gültig ist. Bei 50—60° macht sich indessen eine plötzliche Abweichung geltend, welche unabhängig von der Natur des Gases in den verschiedenen Fällen bei der gleichen Temperatur aufzutreten scheint (und auf eine schnelle Änderung in der Beschaffenheit des Lösungsmittels Wasser schliessen lässt). Die Konstanten sind

	Absorption in Wasser			Absorption in Alkohol	
	K	n		K	n
H_2	254	155	NO	3240	170
CO	144	232	CH_4	9566	90
N_2	95	233	C_2H_4	17400	227
NO	260	238	CO_2	19053	229
O_2	164	240	N_2O	22533	219
CO_2	3881	251			
C_2H_4	610	250			

Was die Zahlenwerte der Konstanten anbelangt, so lässt sich für einige Gase eine lineare Beziehung zur Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht nachweisen; doch versagt der Ausdruck in anderen Fällen. *W. O.*

---

17. Messung der Dissociation von Elektrolyten durch die Siedepunktsmethode von H. C. Jones und S. H. King (Amer. Chem. Journ. **19**, 753—756. 1897). Es werden die Vorteile auseinandergesetzt, welche die Siedemethode zur Bestimmung von Molekulargrössen und demgemäss Dissociationswerten hat, und daran vorläufige Versuche geschlossen, die mit dem von Jones angegebenen (**27**, 534) Siedeapparat ausgeführt worden sind. Das Ergebnis ist, dass Jodkalium zu etwa 26%, Natriumacetat zu 1·0 bis 1·8% in absolutem Alkohol dissociiert ist. Das Ergebnis mit dem Natriumacetat halten die Verf. wegen ungenügender Reinheit ihres Präparats für zweifelhaft; auch dem Ref. erscheinen die Zahlen prüfungsbedürftig. *W. O.*

---

18. Über Verknüpfung der Krystallpartikel von V. Goldschmidt (Ztschr. f. Kryst. **29**, 38—53. 1897). Die Abhandlung bewegt sich in derselben Richtung, wie die früher (**24**, 167 u. 562) erwähnten, und es finden auf sie daher auch die an erster Stelle gemachten prinzipiellen Bemerkungen Anwendung. *W. O.*

---

19. Über den Zusammenhang zwischen den krystallographischen Eigenschaften von isomorphen Salzen und dem Atomgewicht der darin enthaltenen Metalle. Eine vergleichende Untersuchung der normalen Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium von A. E. Tutton (Ztschr. f. Kryst. **29**, 63—129. 1897). Über die Abhandlung ist bereits nach ihrem Erscheinen an anderer Stelle (**24**, 552) berichtet worden. *W. O*

---

20. Über die Natur der durch Kathodenstrahlen veränderten Salze von R. Abegg (Wied. Ann. **62**, 425—434. 1897). Die Abhandlung enthält in erweiterter Gestalt und mit Angabe der erforderlichen Einzelheiten die experimentellen Gründe, welche (vergl. **25**, 191) den Verf. veranlassen, die Färbungen, welche Alkalihalogenide im leeren Raum durch Kathodenstrahlen erfahren, nicht als durch niedere Verbindungsstufen verursacht anzusehen. *W. O.*

---

21. Bestimmung der spezifischen Kohäsion für Kupfer, Eisen, Nickel und Kobalt von R. Herzfeld (Wied. Ann. **62**, 450—453. 1897). Die Metalle wurden auf einen flach ausgehöhlten Kohlenstab gelegt und zur Anode eines Lichtbogens gemacht, wobei durch Überleiten anderer Gase der Luftsauerstoff ausgeschlossen wurde. Bei Kupfer genügte Kohlensäure, bei den anderen Metallen musste Wasserstoff genommen werden, da die Tropfen unter Kohlensäure (offenbar durch Oxydation unter Kohlenoxydbildung) unrein wurden. Die erhaltenen Tropfen wurden mit solchen aus anderen Metallen von gleichem Durchmesser in Bezug auf ihre Höhe verglichen.

Dabei ergab sich, dass die spezifische Kohäsion der genannten Metalle dreimal grösser als die des Quecksilbers ist; sie gehören in dieselbe Gruppe wie Zink und Palladium. *W. O.*

---

22. Über das elektrische Leitungsvermögen der Elektrolyte für sehr schnelle elektrische Schwingungen von J. A. Ershin (Wied. Ann. **62**, 454—459. 1897). Gegen Schwingungen von der Frequenz 10^8 verhielten sich die Widerstände der untersuchten Kochsalzlösungen ebenso wie gegen Gleichstrom. *W. O.*

---

23. Über die Geschwindigkeit reagierender Gasmoleküle von M. Cantor (Wied. Ann. **63**, 482—489. 1898). Aus den Vorstellungen der kinetischen Hypothese wird die Gleichung:

$$p - p' = \frac{4\mu\bar{v}}{6}$$

abgeleitet, wo $p - p'$ der Druckunterschied eines Gases gegen eine absorbierende und eine indifferente Fläche, μ die Absorptionsgeschwindigkeit $\frac{\text{Gewicht}}{\text{Zeit} \times \text{Fläche}}$ und $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit der Gasmolekeln bedeutet. Um hierin μ zu

bestimmen, wurde ein gewogenes und gemessenes Kupferblech in Chlor gehängt; nachdem eine erste 5 Minuten lange Periode schneller Gewichtszunahme vorüber war, trat eine Zeit konstanter Aufnahme ein, welche $\mu = {}^1/_2\, 10^{-6}$ g ergab.

Zur Messung von $p - p'$ diente eine Drehwage aus einem vertikal aufgehängten Deckglase, von dem gleichsinnig die auf der rechten Seite von der Drehachse gelegene Hälfte seiner beiden Flächen mit dünnem Kupferblech bedeckt waren. Wurde die Luft in der Drehwage durch Chlor ersetzt, so veränderte sich die Gleichgewichtslage in solchem Sinne, als wäre der Druck auf den Kupferflächen kleiner, und zwar betrug der Unterschied rund 18×10^{-4} dyne/cm². Daraus ergiebt sich $\bar{v} = 80$ m/sek.

Der Verf. schliesst: „Indem so die Versuche darthun, dass den Teilen eines scheinbar ruhenden Gases sehr bedeutende Geschwindigkeiten zukommen, wird durch sie der experimentelle Nachweis für diese Grundvorstellung der kinetischen Theorie erbracht."

Nach des Ref. Meinung muss bei dem beschriebenen Versuch ein Drehmoment auf Grund der Thatsache, dass das Chlor vom Kupfer absorbiert wird, wegen allgemeiner mechanischer Prinzipien, insbesondere des Satzes von der Erhaltung des Schwerpunkts entstehen, ganz unabhängig von allen Vorstellungen über die Konstitution der Gase. Der Versuch hat demnach auch nicht die ihm vom Verf. zugeschriebene Bedeutung für die kinetische Hypothese.

Die gewöhnliche Berechnung der Geschwindigkeit der Chlormolekeln nach der kinetischen Hypothese aus der Formel $v = \sqrt{3p/d}$ führt auf bedeutend grössere Zahlen, etwa 300 m/sek. *W. O.*

---

24. Über den Austausch von Brom gegen Chlor in aromatischen Verbindungen von R. Wegscheider (Sitzungsber. Wien. Akad. Juni 1897, Bd. **106**, 18 S.) Es ist bekannt, dass die in aromatischen Kohlenwasserstoffen befindlichen Halogene sehr wenig „beweglich" sind, während sich die Fettkörper darin meist anders verhalten. Der Verf. weist darauf hin, dass dieser Unterschied keineswegs absolut ist, sondern dass es in hohem Grade von der Beschaffenheit der vorhandenen Verbindungen abhängt, ob und in welchem Masse Austausche eintreten. So wird *s*-Tribromanilin durch Salzsäure bei 200° in *s*-Trichloranilin übergeführt während das entsprechende Nitril, die Karbonsäure und wahrscheinlich auch Chlor-*s*-Tribrombenzol nicht oder vielmehr nur langsam angegriffen werden.

Die Reaktion mit *s*-Tribromanilin ist umkehrbar, denn Bromwasserstoff wandelt *s*-Trichloranilin in die Bromverbindung um.

Es ist daher nicht statthaft, bezüglich des Austausches der Halogene allgemeine Gesetze aufzustellen, bei denen die Natur der beteiligten organischen Verbindungen nicht berücksichtigt wird. Von der letzteren hängen sowohl Geschwindigkeit, wie Gleichgewichtskonstante in hohem Masse ab. *W. O.*

---

25. Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem spezifischen Drehungsvermögen aktiver Lösungen von R. Přibram und C. Glücksmann (Sitzungsber. Wien. Akad. Juni 1897, Bd. **106**, 25 S.). Es wurden etwa 20 wässerige Nikotinlösungen von verschiedenem Gehalt auf ihre optische Drehung und ihre Dichte untersucht. Die Verf. fanden, dass die spezifische Drehung der Lösung von 71 % aus der Kurve der übrigen Werte herausfällt, und dass in die

Nähe dieser Stelle auch das Maximum der Dichte und das der Volumverminderung auftritt. Sie schliessen daraus in bekannter Weise, dass sich eine entsprechende Verbindung mit 4 Atomen Wasser gebildet hat. Leider ist indessen das Nikotin, das für die entscheidende Messung gedient hat, von anderem Drehvermögen gewesen, als die anderen Proben; und wenn auch die Verf. das hierin liegende Bedenken abzuschwächen versuchen, so muss man doch verlangen, dass ein so wichtiger Schluss, wie die Behauptung einer Unstetigkeit im Verlaufe einer Eigenschaftskurve in homogenen Lösungen nicht auf ein an sich zweifelhaftes Datum allein gegründet wird. Es wäre unbedingt nötig gewesen, bei naheliegenden Prozentgehalten eine grössere Anzahl unabhängig dargestellter Lösungen zu untersuchen, schon um die Beträge der bei einem so veränderlichen Stoffe zu befürchtenden wahrscheinlichen Fehler zu ermitteln.

Die experimentellen Thatsachen sind von sehr ausführlichen, aber wenig bestimmtes bietenden „theoretischen" Darlegungen begleitet.

Eine zweite Mitteilung gleichen Titels (a. a. O. Juli 1897, 17 S.) bezieht sich auf das bereits von Rimbach (**16**, 671) untersuchte Rubidiumtartrat, von dem die Verf. verdünntere Lösungen auf ihre Dichte und Drehung untersuchen. Hier glauben sie nachweisen zu können, dass bei grossen Verdünnungen die Ausdehnung bei der Auflösung, die sich bei konzentrierteren Lösungen zeigt, zuerst in eine Kontraktion und dann wieder in eine Ausdehnung übergeht; indessen ergiebt die Betrachtung ihrer Zahlen, dass sie mit zu grossen Versuchsfehlern behaftet sind, um den Schluss sicher zu stellen.

Bezüglich der optischen Drehung finden sie, dass die spezifischen Drehungen der von ihnen untersuchten verdünnteren Lösungen mit den Prozentgehalten in einer Geraden liegen, die jedoch einen anderen Neigungswinkel hat, als die Gerade von Rimbach, und diese bei etwa 5% schneidet. *W. O.*

---

26. Über Ionenreaktionen und ihre Bedeutung für die Elektrochemie von F. W. Küster (Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 105—113. 1897). Der Vortrag enthält eine leicht verständliche Zusammenstellung unserer Kenntnisse über den genannten Gegenstand und ist namentlich für den Lehrenden durch die Beschreibung einiger gut erdachter und anschaulicher Vorlesungsversuche von Interesse. *W. O.*

---

27. Über die Zersetzung von Silbersalzen durch Druck von J. E. Myers und F. Braun (Phil. Mag. **44**, 172—173. 1897). Gemäss der von Carey Lea beobachteten Zersetzung von Silbersalzen durch Druck muss man ein Freiwerden der Bestandteile und dementsprechend eine elektromotorische Kraft bei geeigneter Versuchsanordnung erwarten. Es wurde daher Bromsilber zwischen einer Elektrode von Platin und einer von Silber gepresst. Der Druck wurde durch die Wirkung einer Schraube auf das in einem Diamantmörser enthaltene Salz hergestellt und wurde nicht gemessen. Das Ergebnis war eine maximale elektromotorische Kraft von 0·1 Volt. Die Kette Platin, Brom, Silber giebt 0·95 Volt. *W. O.*

---

28. Eine Neuberechnung von Rowlands Wert des mechanischen Wärmeäquivalents in Bezug auf das Pariser Wasserstoffthermometer von W. S. Day

(Phil. Mag. 44, 169—172. 1897). Die bekannten Messungen von Rowland sind mittels des Luftthermometers auf die absolute thermodynamische Skala bezogen worden; um die Werte auf die von dem internationalen Amt in Sèvres angenommene Quecksilberskala zu beziehen, wurden Rowlands Thermometer, die noch vorhanden sind, mit zwei Quecksilberthermometern verglichen, welche in Sèvres genau studiert und bezüglich ihrer Konstanten untersucht waren, verglichen. Hiernach ergeben sich folgende Werte:

6°	4204.10−4
10	4197 „
15	4189 „
20	4183 „
25	4177 „
30	4173 „
35	4174 „

Bringt man die Werte gegen die von Rowland gegebenen in ein Koordinatensystem, so verläuft die Kurve der neuen Werte etwas flacher, als die der alten, und beide schneiden sich bei 14·5°.

Die neueren Zahlen von Griffiths und von Schuster und Gannon für das Wärmeäquivalent sind um etwa zwei Promille höher, als die von Rowland.

W. O.

---

29. Über regulatorische Bildung von Diastase von W. Pfeffer (Berichte der sächs. Ges. der Wiss. 1896, 513—518). Penicillium glaucum bildet bei gewöhnlichem Wachstum reichlich Diastase; lässt man es jedoch bei Gegenwart von Zucker wachsen, so wird schon bei einem Gehalt von 1·5% die Diastasebildung gehemmt, so dass auf Stärke keine merkliche Wirkung mehr beobachtet werden kann. Diese die Diastasebildung hemmende Eigenschaft kommt dem Zucker, d. h dem Produkt der spezifischen Wirkung der Diastase zu; denn lässt man den Pilz auf einem neutralen chinasauren Salz wachsen, wo er ungefähr ebensogut gedeiht, so bildet er wieder reichlich Diastase. Das Auftreten bei der Diastasewirkung entstehenden Stoffes, des Zuckers hemmt also regulatorisch die Bildung der Diastase durch den Pilz. Am stärksten wirken Dextrose und Rohr-, bez. Invertzucker; weniger wirksam ist Maltose.

Andere diastasebildende Organismen verhalten sich ähnlich, doch sind die Grenzwerte der Zuckerkonzentration, welche die Diastasebildung hemmen, sehr verschieden.

Die Wirkungen bestehen in einer verminderten Bildung der Diastase, nicht etwa in einer Hemmung ihrer Ausscheidung; Penicillium, das auf einer Zuckerlösung von 2% gewachsen war, enthielt gar keine Diastase.

Die Bildung der Diastase unter normalen Verhältnissen scheint bis zu einer bestimmten Konzentration zu gehen. Hält man diese dauernd auf einem kleinen Wert, so wird unter sonst gleichen Umständen mehr Diastase gebildet. Dies liess sich dadurch nachweisen, dass der Pilz auf einer tanninhaltigen Lösung gezüchtet wurde; das Tannin verbindet sich m. der Diastase zu einem unlöslichen Körper, der sich aber durch Alkohol von dem meisten Tannin befreien lässt, worauf mit Wasser die Diastase in Lösung geht; durch abwechselndes Anwenden von Alkohol und Wasser lässt sich eine einigermassen vollständige Trennung erzielen. Die bei

Gegenwart von Tannin erhaltene Diastasemenge verhielt sich zu der ohne Tannin etwa wie 3 zu 2.

Man erkennt in diesen physiologischen Erscheinungen die Wirksamkeit des Gesetzes der chemischen Massenwirkung, und es ist unzweifelhaft, dass noch viele andere physiologischen Vorgänge von dieser und ähnlicher Seite reichliches Licht empfangen werden. *W. O.*

---

30. Über die Beziehungen der Elektrochemie zur organischen Chemie von K. Elbs (Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 81—89. 1897). In übersichtlicher und anschaulicher Weise hat der in diesem Gebiete wohlbekannte Verfasser die vorhandenen Thatsachen, die ja nicht sehr zahlreich sind, zusammengestellt und sie, soweit angängig, unter allgemeine Gesichtspunkte gebracht. *W. O.*

---

31. Über die elektrolytische Darstellung des Jodoforms von K. Elbs und A. Herz (Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 113—118. 1897). Die Verff. stellen die Bedingungen fest, unter denen nach dem bekannten Verfahren der Elektrolyse gemischter Lösungen von Soda, Jodkalium und Alkohol eine möglichst grosse Ausbeute an Jodoform gewonnen wird, und gelangen zu fast 98%. Dazu dient eine Lösung aus 5 g Soda, 10 g Jodkalium, 20 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser, die bei 60° mit 100 A/qcm elektrolysiert wird, wobei allstündlich das Produkt entfernt und das verbrauchte Material ersetzt wird.

Aceton an Stelle des Alkohols gab sehr schlechte Ausbeuten; Bromoform und Chloroform konnten überhaupt nicht erhalten werden. *W. O.*

---

32. Bemerkungen über die Hydrolyse des Ferrichlorids von W. Spring (Rec. Pays-Bas **16**, 237—249. 1897). Sehr konzentrierte Lösungen von Ferrichlorid verhalten sich auffallend anders, als verdünntere; während letztere mit Ferricyankalium bald grün werden und unter Chlorgeruch einen Niederschlag von Berlinerblau geben, bleiben die konzentrierten (2·3 Salz auf 1 Wasser) unverändert. Noch leichter reagiert Ferribromid im letzteren Sinne, schwerer die Ferrisalze der Sauerstoffsäuren.

Parallel mit diesen Erscheinungen geht das Verhalten der Lösungen gegen metallisches Eisen; von sehr konzentrierten Lösungen wird dieses nur äusserst langsam angegriffen, während die verdünnteren es lösen. Die Auflösung erfolgt schneller, wenn man aus Eisen und Platin eine Kette in der Lösung bildet. Der Verf. teilt hierzu einiges über die Ablenkungen mit, die der Strom dieser Kette in seinem Galvanometer ergeben hat; doch lehren diese zu wenig, da hier nicht die Stromstärken, sondern die elektromotorischen Kräfte von Bedeutung sind.

Bezüglich der Vorstellungen, die sich der Verf. über den Chemismus dieser Erscheinungen macht, muss auf die Abhandlung verwiesen werden. *W. O.*

---

33. Über den wahrscheinlichen Wert des Ohm nach den bisherigen Messungen von E. Dorn (Wissenschaftl. Abhandl. der physikalisch-technischen Reichsanstalt **2**, 257—356). Über die verdienstliche Arbeit ist bereits nach ihrem ersten Abdruck (**11**, 693) Mitteilung gemacht worden. Der Verf. hatte dort den Wunsch

ausgesprochen, es mögen ihm Bemerkungen und Einwände nicht vorenthalten werden; dieser Wunsch ist erfüllt worden, und der neue Abdruck enthält einen guten Anteil an neuem, wertvollem Material. Das allgemeine Ergebnis ist, je nachdem man gewisse zweifelhaftere Werte berücksichtigt, 1·06279 oder 1·06290 ± 0·00024; mit der Abrundung 1·063 trifft man also sehr nahe den wahren Wert. *W. O.*

---

34. Automatische Quecksilberluftpumpe von F. Jaumann (Zeitschrift für Instrumentenkunde **17**, 243—247. 1897). Es wird eine automatische Luftpumpe beschrieben, welche den älteren Konstruktionen gegenüber den Vorzug hat, dass die zum Hinaustreiben der letzten Luftbläschen dienende Quecksilbermenge nicht wieder rückwärts geführt wird, sondern eine Kreisbewegung ausführt; diese Pumpe arbeitet im übrigen nach dem Prinzip der Töplerschen. Die sinnreichen Einzelheiten lassen sich ohne die Figur nicht beschreiben. Die Pumpe wird von F. Müller in Bonn geliefert. *W. O.*

---

35. Über den Nachweis der Karbaminsäure von P. Nolf (Zeitschr. f. physiol. Chem. **23**, 505—520. 1897). Als Vorstufe des Harnstoffs ist das karbaminsaure Ammoniak als von physiologischer Wichtigkeit angesehen worden, und es sind, insbesondere von Drechsel, Methoden ausgearbeitet worden, um Karbaminsäure in Lösungen nachzuweisen. Die Versuche des Verf. zeigen, dass in alkalisch reagierenden Flüssigkeiten Ammoniumkarbonat immer teilweise in karbaminsaures Salz übergeht, so dass die unter den von Drechsel angegebenen Versuchsbedingungen beobachtete Reaktion gegebenenfalls ebensowohl von neugebildeter, wie von schon vorhandener Karbaminsäure herrühren kann.

Über die Geschwindigkeit dieser Bildung und die dabei auftretenden Gleichgewichtsverhältnisse sind keine Mitteilungen gemacht, da mit den gewöhnlichen Methoden der Analyse solche Auskünfte nicht zu gewinnen sind. Hier müssen die neueren Methoden der physikalischen Chemie eintreten, und es darf vielleicht erwähnt werden, dass im Laboratorium des Ref. dahin zielende Untersuchungen bereits seit längerer Zeit im Gange sind. *W. O.*

---

36. Dissociationsspektren geschmolzener Salze. Metalloide: Chlor, Brom, Jod von A. de Gramont (Ann. chim. phys. (7) **10**, 214—234. 1897). Die Salze wurden auf zwei abgeplattete Platindrähte gebracht, die in Gestalt eines liegenden V befestigt waren, und durch eine Flamme im Zustande teigiger Schmelzung gehalten. Die Funkenstrecke wird kurz gehalten, und der Funke wird durch einen starken Induktionsapparat mit grossem Kondensator erzeugt. Unter diesen Umständen treten neben den Spektren der Metalle auch die der anderen Elemente auf, insbesondere lassen sich die der Halogene mit grosser Schönheit und Vollkommenheit erhalten. Der Verf. giebt eine Vergleichstabelle, aus der sich die grosse Übereinstimmung dieser Spektren mit den an gasförmigem Chlor in der Plückerröhre erhaltenen ergiebt. Unterschiede sind allerdings vorhanden, doch nur solche, die durch Unterschiede in der Temperatur und dem Drucke des Gases erklärt werden können. Die Linien, welche in der Nähe der Linien des vorhan-

denen Metalls fallen, werden natürlich verdeckt; doch kann man sie beobachten, wenn man andere Salze desselben Halogens untersucht.

Die Abhandlung enthält eine genaue Beschreibung und Tabellierung der Spektren der drei Halogene nebst Bemerkungen über die Besonderheiten, die von der Natur des Kations abhängen. Die Empfindlichkeit der Methode ist annähernd die gleiche bei den drei Halogenen.

Einzelheiten über die unter solchen Umständen erhaltenen „Dissociationsspektra", die sich als ausgeprägte Linienspektra höchster Temperatur erweisen, finden sich zahlreich in den letzten Jahrgängen der Comptes rendus. *W. O.*

---

37. Versuche über das Soretsche Prinzip von Svante Arrhenius (Öfversigt af Kongl. Vetensk.-Akad.-Förhandl. 1894, Nr. 2, S. 61—66. Schwedisch.) Nachdem die zuerst von Ludwig, später nochmals von Soret entdeckte Erscheinung, dass eine homogen konzentrierte Lösung unter dem Einfluss von Temperaturdifferenzen ihre Konzentration an den verschieden temperierten Stellen verändert, durch van't Hoff theoretisch erklärt worden war, hat eine quantitative Prüfung dieser Theorie nicht stattgefunden. Verf. macht darauf aufmerksam, dass von den Messungen Sorets zwar die auf $CuSO_4$-Lösungen bezüglichen mit der Theorie in guter quantitativer Übereinstimmung sind, diesen jedoch Messungen an *KCl*, *NaCl* und *LiCl* gegenüberstehen, die statt des (dem umgekehrten Verhältnis der absoluten Temperaturen 353 : 293 entsprechenden) Konzentrationsverhältnisses der 20° und 80° warmen Lösungsanteile von 1·205 : 1 die resp. Verhältnisse 1·069, 1·054 und 1·006 ergeben haben.

Die deshalb notwendige Beschaffung von reicherem Material führt Verf. in folgender Versuchsanordnung aus: Oben und unten verschlossene cylindrische Röhren von 15 cm Länge (Soret verwandte 30 cm Länge) ragen mit der oberen Hälfte in ein Wasserbad von 67°, mit der unteren in ein unmittelbar unter ersterem befindliches von 27°; die Temperatur des oberen wurde durch eine Ostwaldsche Rührthermostateneinrichtung, die des unteren durch dauernd strömendes Leitungswasser genügend konstant gehalten. Die die Lösungen enthaltenden Röhren verschlossen durch entsprechende Dichtungen den Siebboden des oberen wärmeren Wasserbades.

Die Herstellung des osmotischen Druckgleichgewichts sollte ein Konzentrationsverhältnis von kalt : warm = **1·133** : 1 (= 273 + 67/273 + 27) herbeiführen; es ergaben sich die Werte folgender Tabelle, welche neben den Lösungen die Versuchszeiten enthält, während deren dieselben der angegebenen Temperaturdifferenz ausgesetzt waren, und das hiernach erreichte Konzentrationsverhältnis $C_{27} : C_{67}$ der ersten und obersten Schicht, welches im Gleichgewichtszustand nach der Theorie 1·133 sein sollte:

Lösung	Versuchsdauer	$C_{27} : C_{67}$	theoret.
0·02-norm. *NaOH*	89 Tage	1·087	1·133
0·1 „ *NaOH*	58 „	1·112	
0·1 „ *NaOH*	89 „	1·123	
1 „ *NaOH*	89 „	1·167 !	
0·02 „ *HCl*	90 „	1·105	
1 „ *HCl*	90 „	1·093	

Lösung	Versuchsdauer	$C_{27} : C_{67}$	theoret.
0·1 -norm. HNO_3	58 „	1·115	
1 „ HNO_3	90 „	1·125	
0·1 „ $^1/_2 BaCl_2$	90 „	1·125	
0·1 „ CH_3COOH	90 „	1·10	
0·1 „ $^1/_2 CuSO_4$	90 „	1·088	
1 „ $^1/_2 CuSO_4$	90 „	1·456 !	
0·1 „ $^1/_2 H_2SO_4$	90 „	1·058	
1 „ $NaCl$	90 „	1·049	
20% KNO_3	90 „	1·064	

Die Annahme, dass die zu kleinen Werte durch Nichterreichung des Gleichgewichts sich erklären lassen, ist unwahrscheinlich, da z. B. die Essigsäure dem theoretischen Wert viel näher ist, als die schneller diffundierende Schwefelsäure. Die Existenz grösserer als der theoretischen Werte (1-norm. $NaOH$ und 1-norm. $^1/_2 CuSO_4$) sind mit der einfachen van't Hoffschen Theorie jedenfalls unvereinbar; es sind also Abweichungen nach beiden Richtungen mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen. Die Lösungen, die annähernd den theoretischen Wert ergaben, enthalten Körper mit den grössten ($NaOH$, HCl, HNO_3), aber auch mit viel geringeren ($BaCl_2$ und CH_3COOH) Diffusionskoëffizienten. Steigende Konzentration scheint die Werte $C_{27} : C_{67}$ zu erhöhen, was auch aus Sorets Versuchen zu schliessen ist (vergl. den Aufsatz des Ref. in diesem Heft). *R. Abegg.*

Bücherschau.

Einleitung in die Photochemie von S. Friedländer. XII + 200 S. Weimar, K. Schwier 1898. Preis M. 6.—.

Der Verf. fasst seine Aufgabe gründlicher an, als man bei einem für den Gebrauch des praktischen Mannes bestimmten Werk vermuten würde; denn er beginnt mit einer Systematik der Naturwissenschaften und einer Kennzeichnung der Unterschiede zwischen Physik und Chemie. Dann folgt auf etwa 30 Seiten eine kurze theoretische Chemie, in welcher übrigens der rationelle Standpunkt, das Experiment der Hypothese vorauszuschicken, gewahrt worden ist, wie zum besonderen Lobe des Verf. hervorgehoben werden mag. Dann folgt die Einzelbeschreibung der Elemente und ihrer Verbindungen, überall stark untermischt mit theoretischen und hypothetischen Betrachtungen.

Wenn auch gegen diese im allgemeinen nicht viel zu sagen ist, da sie offenbar aus einer guten Kenntnis der allgemeinen Chemie heraus gegeben worden sind, so darf doch bezweifelt werden, ob bei der gewählten Darstellungsform das Werk für den Zweck geeignet ist, für den es geschrieben wurde. Es herrscht in dem Büchlein ein auffallender Mangel an anschaulicher Thatsachendarstellung, und der Leser wird unwillkürlich zu der Auffassung gedrängt, als sei die chemische Wissenschaft nur dazu da, gewisse hypothetische oder auch theoretische Ansichten zu bestätigen oder zu widerlegen. Dass umgekehrt die Chemie eine Thatsachenwissenschaft ist, in welcher jene Bestandteile nur Mittel zum Zweck der Ordnung und Darstellung sind, scheint dem Verfasser nicht so lebhaft gegenwärtig zu sein, wie es für den Zweck erforderlich wäre.

Der Ref. sieht sich veranlasst, eine Erscheinung, die in unserer Lehrlitteratur gelegentlich sehr auffällig auftritt, hier in dem besonderen Falle ausführlicher zu behandeln, als es vielleicht der augenblickliche Gegenstand erfordert hätte. Denn der chemische Unterricht beginnt gleichfalls unter ähnlichen Nachteilen zu leiden. Wie oft hört man bei der Prüfung auf die Frage, was Benzol sei, die Antwort: Benzol ist eine Verbindung aus sechs nach den Ecken eines regulären Sechsecks angeordneten Kohlenstoffatomen, verbunden mit sechs Wasserstoffatomen. Fragt man dann, ob denn Benzol sechseckig sei, so ist der Examinand entrüstet, dass man seine „ganz richtige" Antwort nicht gut heisst. Es handelt sich darum, dass in der That die Hilfsmittel der Systematik sich so in den Vordergrund der Lehre und der Darstellung schieben, dass der Studierende ganz vergisst, dass die von ihm mit solcher Sorgfalt erlernten Formeln Bezeichnungen für reale Objekte, für gewisse Stoffe mit bestimmten Eigenschaften sind. Das ausschliessliche Denken in Formeln bewirkt dann eine beklagenswerte Unfreiheit den thatsächlichen Erscheinungen gegenüber, zumal wenn sie sich den gewohnten Schemata nicht unterordnen lassen wollen. *W. O.*

Tabellarische Übersicht der Mineralien, nach ihren krystallographisch-chemischen Beziehungen geordnet von P. Groth. Vierte, vollständig neu bearbeitete Auflage. VIII + 184 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1898. Preis M. 7.—.

Seit einer Reihe von Jahren ist die „tabellarische Übersicht der Mineralien" ein unentbehrliches Hilfsmittel für Lehrer und Schüler gewesen. In seiner neuen Form, in welcher die allgemeinen Beziehungen und zusammenfassenden Begriffsbildungen eine gegen früher erheblich bevorzugte Stellung erhalten haben, wird namentlich der pädagogische Nutzen des Werkes sich noch mehr geltend machen. *W. O.*

Théories de l'électrolyse par A. Minet. Encyclopédie des aide-mémoires; Gauthier-Villars et Masson, Paris. 175 S.

Genau wie bei dem Gesetze von der Erhaltung der Energie hat es gerade zehn Jahre gedauert, bis in Frankreich der durch van't Hoff und Arrhenius bewirkte wissenschaftliche Fortschritt zu allgemeinerer Anerkennung zu gelangen beginnt. Konnte soeben das erste originale französische Lehrbuch der allgemeinen Chemie, in welchem von diesen Fortschritten die Rede ist, angezeigt werden, so liegt auch in dem vorliegenden Bändchen ein ähnlicher Versuch vor, die neuere Elektrochemie (die in jenem Werke keine Darstellung gefunden hatte) französischen Lesern geläufig zu machen.

An manchen Orten ist gegen die Darstellung nichts einzuwenden; sie verdient sogar gelegentlich Lob. Doch machen sich noch an vielen Stellen Überreste älterer Anschauungen geltend, von denen sich der Verfasser nicht hat frei machen können. So steht beispielsweise das auf S. 21 ausgesprochene Polarisationsgesetz, welches die elektromotorische Gegenkraft der Reaktionswärme bei der Zerlegung proportional setzt, in striktem Widerspruche zu dem etwas später (S. 37) gegebenen Gesetz von Gibbs und Helmholtz über die elektromotorische Kraft Voltascher Ketten; freilich scheint dies dem Verfasser auch nicht ganz geläufig

geworden zu sein, da er bei der Interpretation der Formel die Deutung des wichtigen Koëffizienten $K = de/dT$ nicht angiebt. Ebenso ist gegen die geschichtliche Darstellung viel zu sagen; die Angaben des Verfassers sind offenbar zum Teil aus zweiter Hand, denn sie stehen mit den Thatsachen oft genug im Widerspruch.

So können wir das Büchlein nur als den Vorläufer eines hoffentlich bald erscheinenden sorgfältigeren und besser durchgearbeiteten Werkes auffassen und sein Verdienst wesentlich in dem guten Willen sehen. *W. O.*

Die Energetik nach ihrer geschichtlichen Entwickelung von G. Helm. XII + 370 S. Leipzig, Veit & Co, 1898. Preis M. 8.60.

Als die Verhandlungen auf der Lübecker Naturforscherversammlung zu einem grellen Widerspruch zwischen den Vertretern der bewussten Energetik und deren Gegnern geführt hatten, war es dem Berichterstatter alsbald klar, dass der Ausgleich in dem Widerstreit der Meinungen und die Vereinigung der auseinanderstrebenden Genossen zu gemeinsamer Arbeit an dem gleichen Werk nur dadurch erzielt werden könnte, dass der Boden für diese Arbeit durch die geschichtliche Herausarbeitung der Grundgedanken dieser neuen und doch alten wissenschaftlichen Weltanschauung geebnet wurde. Da er sich selbst ausser Stande fühlte, eine solche Arbeit zu unternehmen, wandte er sich an den, dem er es am ehesten zutraute, und nachdem ein verständnisvoller Verleger gefunden war, durfte er sich sagen, dass er für die Sache gethan hatte, was er zu thun vermochte.

Der Berichterstatter möchte seinen Anteil an dem Zustandekommen des vorliegenden Buches nicht in Vergessenheit geraten lassen, und nicht obwohl, sondern weil dieser Anteil nur gering ist, gestattet er sich, hier darüber zu berichten. Denn es ist ein gutes Werk, das nun zu stande gekommen ist: ein gutes Werk in beiderlei Sinne. Der Wissenschaft wird es nicht nur künftig von dauerndem Nutzen sein, sondern auch auf die Gegenwart wird es seinen klärenden und fördernden Einfluss nicht verfehlen.

Bei der ausgesprochenen Stellung des Berichterstatters zu den behandelten Fragen wird man an dieser Stelle eine eingehende Erörterung über den Inhalt des Buches nicht erwarten, weder über die Punkte, in denen er sich mit dem Verfasser einig fühlt, noch in den wenigen anderen, in Bezug auf welche er abweichender Meinung ist. Zur Kennzeichnung des Geistes, in dem das Werk geschrieben ist, werden die nachstehenden Stellen aus der Vorrede dienen.

„Überall ist es aber ein leitender Gedanke, der die Blätter des Buches durchweht: die Energetik ist eine einheitliche Gedankenentwickelung eine eigenartige Weise umfassender Naturerkenntnis, die sich von Robert Mayer bis auf unsere Tage entfaltet. Fehler und Auswüchse hat sie auf allen Stufen ihres Werdens gezeigt; auch vieles, was heute anerkannt ist, trat nicht gediegen zu Tage und bedurfte der Läuterung. Aber der der geschichtlichen Entwickelung folgende Blick erkannte, dass es, wie bei allem Lebendigen, dieselben Triebkräfte sind, die den wertvollen Zuwachs erzeugen, wie das, was der Ausscheidung verfällt. So will das Buch entschieden Verwahrung dagegen einlegen, dass man nur einzelne Zweige oder gar Abfälle jener einheitlichen Geistesrichtung allein als Energetik bezeichnet, wie es ihre Gegner versucht haben. Als ein Ganzes muss diese Gedankenschöpfung verstanden werden, als eine grosse Wendung der menschlichen Auffassung des Naturgeschehens." W. *O.*

Die absoluten mechanischen, kalorischen, magnetischen, elektrodynamischen und Licht-Mass-Einheiten, nebst deren Ableitungen, wichtigsten Beziehungen und Messmethoden etc. von R. Meyn. VII + 44 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1897. Preis M. 1.—.

Das handliche Büchlein ist vorwiegend für den Techniker bestimmt und bringt in übersichtlicher Weise das wesentliche aus den sogenannten absoluten Massen. Es versteht sich fast von selbst, dass der übliche Fehler bei der Ableitung der elektrischen und magnetischen Masssysteme, der in der Vernachlässigung der Dielektrizitätskonstante, bezw. der Permeabilität liegt, auch hier nicht erwähnt, sondern stillschweigend begangen wird. Bedenklicher ist noch, dass auf S. 24 bei Erwähnung des elektrochemischen Äquivalentes noch das Atomgewichtsverhältnis $O:H$ gleich 16:1 gerechnet wird. Im übrigen ist aber das Werkchen übersichtlich, und für die mitgeteilten geschichtlichen Bemerkungen soll dem Verfasser noch besonders gedankt werden. *W. O.*

Allgemeine und physikalische Chemie von M. Rudolphi. 193 S. Leipzig, G. J. Göschensche Verlagshandlung, 1898. Preis 80 Pf.

Der Verfasser hat die Aufgabe, die Grundthatsachen der allgemeinen Chemie auf weniger als 200 kleinen Seiten zusammenzufassen, in recht anerkennenswerter Weise gelöst. Fehler und Unzulässigkeiten von Belang sind dem Referenten nicht aufgefallen, und der wissenschaftliche Standpunkt der gesamten Darstellung ist ein durchaus gesunder. Bei dem bisherigen Mangel einer derartigen Schrift geringen Umfanges für den durchschnittlichen Chemiker wird also das Büchlein eine Lücke ausfüllen, und der erstaunliche billige Preis wird ihm eine weite Verbreitung sichern.

Bei der Notwendigkeit, ein grosses Material in einen engen Raum zusammenzudrängen, kommt natürlich manches Wichtige zu kurz. Vielleicht wird daher ein Vorschlag Berücksichtigung finden, den ich hiermit machen möchte: dass nämlich die Verlagshandlung einzelne Teile der allgemeinen Chemie in je einem Bändchen bearbeiten lässt. Hierzu eignet sich Elektrochemie, die Lehre von den Lösungen, Thermochemie, Affinitätslehre, Molekulargewichtsbestimmungen und so manches andere. Dadurch würde ein Lehrmittel geschaffen werden, welches sich an die grosse Gemeinde der Chemiker wendet, die der physikalischen Chemie bisher fern gestanden haben, und diesen die Anwendung der hier gewonnenen Hilfsmittel und Gesetze erleichtert. *W. O.*

Quantitative Chemical Analysis by Electrolysis by A. Classen, in cooperation with W. Löb, transl. by W. H. Herrick and B. A. Boltwood. XII + 301 S. New-York, J. Wiley and Sons, 1898.

Nachdem über die deutsche Ausgabe der vierten Auflage des Buches bereits (22, 480) berichtet worden ist, darf sich der Berichterstatter damit begnügen, mit Genugthuung auf die nunmehr erfolgte Übersetzung des wohlbekannten Werkes ins Englische hinzuweisen. Es enthält einige Änderungen und Verbesserungen der deutschen Ausgabe gegenüber; auch ist der spezielle Teil, enthaltend die Anwendung der Elektroanalyse auf besondere Fälle, wie sie in der Praxis vorkommen, der in der letzten deutschen Ausgabe fortgeblieben war, beibehalten und ergänzt worden. *W. O.*

Alembic Club Reprints, Nr. 12—14. The Liquefaction of Gases, Papers by M. Faraday, with an Appendix. 79 S. — **The early History of Chlorine. Papers by Scheele, Berthollet, Guyton de Morveau, Gay-Lussac and Thénard.** 49 S. — **Researches on molecular Asymmetry by L. Pasteur.** 46 S. Edinburgh, W. Clay.

Von den mehrfach angezeigten englischen Neuausgaben chemischer Klassiker sind drei weitere erschienen, deren Inhalt und Bedeutung aus ihren Titeln hervorgeht. Der Anhang zu Nr. 12 enthält einige Mitteilungen von Northmore vom Jahre 1806 aus dem 13. Bande von Nicholsons Journal, aus denen hervorgeht, dass dieser Experimentator bereits damals einige Gase in flüssiger Form unter Händen gehabt hat. *W. O.*

Physikalisch-chemische Propädeutik von H. Griesbach. 2. Hälfte, 2. Lieferung. Bogen 38—59. Leipzig, W. Engelmann, 1897. Preis M. 7. 60.

Das vorliegende Werk, dessen eigenartige Beschaffenheit bereits gekennzeichnet worden ist (**17, 754**), bringt in der vorletzten Lieferung den Schluss des Kapitels über die Aggregatzustände, ferner Kapitel über molekulare Mischungen, Klassifikation der Energie und deren Zerlegung in Faktoren, allgemeines über die verschiedenen Arten der Energie, Wärmeenergie. Die Darstellung ist wie früher eine wesentlich geschichtliche, und in dieser ist fortlaufend der erheblichste Wert des Buches zu sehen. Im einzelnen wäre manches zu erinnern; doch ist bei der Erörterung der in den Kapitelüberschriften angegebenen Fragen ganz unvermeidlich, dass Meinungsverschiedenheiten auftreten.

Der Schlussteil des Werkes ist für das laufende Jahr in Aussicht gestellt worden. *W. O.*

Die elektrischen Lichterscheinungen oder Entladungen, bezeichnet als Glimmen, Büschel, Funken und Lichtbogen, in freier Luft und in Vakuumröhren. Zum Teil auf Grund eigener Experimentaluntersuchungen bearbeitet von O. Lehmann. VIII + 569 S. Halle a. S., W. Knapp, 1898. Preis M. 20.—.

Der Verfasser hat sich seit vielen Jahren experimentell und theoretisch mit dem Gegenstande dieses Buches beschäftigt und hat unternommen, das über ihn Bekannte in übersichtlicher Gestalt zusammenzufassen. Wie es in der Beschaffenheit dieses vielbearbeiteten, aber eines durchgreifenden Gesetzes noch ermangelnden Gegenstandes liegt, musste sich die Arbeit auf eine mehr naturhistorische Sammlung und Beschreibung der Thatsachen beschränken. Zwar unterlässt der Verf. nicht, die ihm plausibelst erscheinende Theorie einer Ionenladung der Gasmolekeln oder -atome in den gegebenen Fällen zu entwickeln, doch muss man ihm zu Danke verpflichtet sein, dass er auch die entgegenstehenden Thatsachen, insbesondere das Verhalten des „einatomigen" und daher nicht dissociierbaren Quecksilberdampfes gebührend hervorzuheben nicht unterlässt.

Das Werk ist, wie die meisten des Verlages, sehr reich mit Figuren und Tafeln ausgestattet und macht auch äusserlich mit seinem weiten Druck und dem guten Papier einen vortrefflichen Eindruck. *W. O.*

Berichtigung.

Band **25**, Seite 633, Zeile 12 von unten, sind die Worte „und die ihrer Salze" zu streichen.

Ferienkursus

für physikalisch-chemische Arbeiten.

In Gemeinschaft mit den Herren **Dr. Bredig** und **Dr. Luther** gedenke ich im physikalisch-chemischen Institute der Universität Leipzig (Linné-Strasse 2/3) in der Zeit

vom 15. August bis zum 17. September d. J.

einen **Ferienkurs** abzuhalten.

Leipzig, Juni 1898.
Mozart-Str. 19.

Dr. Osc. Knoblauch,
Privatdozent an der Universität.

Ueber
Oxydations- und Reduktionsketten und den Einfluss komplexer Ionen auf ihre elektromotorische Kraft.

Von

Rudolf Peters.

(Mit 1 Figur im Text.)

Inhalt:

Einleitung und Vorversuche. — Apparate und Versuchsanordnung.

I. Teil: Änderung des elektrischen Potentials bei Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses der beiden das Potential bestimmenden Komponenten. 1. Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten. 2. Experimenteller Beweis durch quantitative elektrometrische Messungen an Gemischen von Ferro- und Ferrisalzen. Änderung des Potentials mit der Verdünnung; Einfluss „indifferenter" Stoffe und des Anions auf das Potential. 3. Qualitative elektrometrische Messungen von Chromo-Chromi- und Mangano-Manganisalzlösungen.

II. Teil: Einfluss der Fluorionen auf das Potential von Ferro-Ferrisalzmischungen. 1. Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbestimmungen an Lösungen von Eisenfluorid, Eisenchlorid, Eisenchlorür und Fluornatrium und Gemischen dieser Salze. 2. Potentialmessungen an Gemischen von Ferro- und Ferrichloridlösungen auf Zusatz von Fluornatrium oder Flusssäure. 3. Beweis durch Überführungsversuche, dass die Verbindung $Na_3FeFl_6 + {}^1/_2 H_2O$ eine komplexe, also das Natriumsalz einer Ferrifluorwasserstoffsäure ist. 4. Bemühungen, die chemische Konstitution der in Lösung befindlichen komplexen Verbindung(en) festzustellen.

Betrachtungen über den Einfluss der Potentialänderung auf die Reaktionsgeschwindigkeit. — Schluss.

Einleitung und Vorversuche.

Wie W. Ostwald in seinem Aufsatze „Das Chemometer"[1]) gezeigt hat, können wir die Reduktions-, resp. Oxydationskraft eines gelösten Körpers bestimmen, indem wir sein chemisches Potential messen. Und dies können wir garnicht leichter und eleganter, als durch die Messung seines elektrischen Potentiales bewerkstelligen. Denn da einerseits die Kapazitätsgrössen der elektrischen Energie, die Elektrizitätsmengen, nach dem Faradayschen Gesetze proportional den Kapazitätsgrössen der chemischen Energie, den Stoffmengen, sind, und andererseits bei einer virtuellen isothermen Gleichgewichtsverschiebung die elektrische Energieänderung der chemischen Energieänderung (d. h. nur der freien, in Arbeit verwandelbaren chemischen Energie) gleich ist, so müssen auch die Intensitätsgrössen, das chemische Potential und die elektromotorische Kraft, einander proportional sein, und wir können deshalb mittels des Elektrometers die chemische Verwandtschaft messen.

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 399.

Selbstverständlich müssen wir die zu messenden Körper räumlich trennen, da sonst die chemische Energie nicht in elektrische Energie übergeht.

Weil nach dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik zwei Körper, welche sich chemisch im Gleichgewichte befinden, es auch elektrisch sein müssen, so ist uns das elektrische Potential ein Mass der Affinität, und die durch die elektromotorische Kraft bedingten chemischen Vorgänge geschehen im Sinne einer Annäherung an das chemische Gleichgewicht.

Um den chemischen Potentialunterschied zu messen, schalten wir demselben eine äquivalente elektromotorische Kraft entgegen; dann herrscht Gleichgewicht, und die entgegengeschaltete elektromotorische Kraft misst die Entfernung vom chemischen Gleichgewichte. Die elektromotorische Kraft eines Systems, welches sich im Gleichgewichte befindet, muss demnach Null sein.

Als Vergleichspotential bedienen wir uns der sogenannten Normalelektrode[1]), wie sie von Ostwald angegeben wurde. Als Wert für die Potentialdifferenz Quecksilber-Quecksilberchlorür in $^1/_1$-norm. Chlorkalium — nach neueren Untersuchungen von W. Th. Richards, diese Zeitschr. **24**, 39, ist eine Lösung von $^1/_{10}$-norm. Chlorkalium vorzuziehen — nehmen wir 0·56 Volt an, und zwar wird das Metall positiv, der Elektrolyt negativ elektrisch.

Weiterhin setzen wir nach Le Blanc[2]) das Potential des Metalls, beziehungsweise der Elektrode, gleich Null; dann müssen wir den Potentialsprung Quecksilber — Quecksilberchlorür in $^1/_1$-norm. Chlorkalium gleich — 0·56 setzen. Auf diesen Wert sind in der Folge sämtliche Potentialangaben bezogen.

Wie zu erwarten ist, wird das Reduktionspotential eines gelösten Ferrosalzes mit dem osmotischen Drucke oder der Konzentration der vorhandenen Ferroionen wachsen und umgekehrt abnehmen bei steigendem, ihm entgegenwirkendem Drucke der immer vorhandenen — sonst müsste ja die Potentialdifferenz unendlich gross werden — resp. entstehenden Ferriionen. Das Reduktionspotential eines gelösten Ferrosalzes wird also steigen, wenn wir die Konzentration der vorhandenen Ferriionen, relativ zu den Ferroionen vermindern, und sinken — d. h. das Ferro-Ferrisalzgemisch wird immer mehr Oxydationsmittel werden, wenn wir die Konzentration der Ferriionen, relativ zu den Ferroionen, vermehren.

[1]) Hand- und Hilfsbuch für physiko-chemische Messungen.
[2]) Lehrbuch der Elektrochemie, S. 177.

Von Herrn Professor Ostwald wurde ich nun darauf aufmerksam gemacht, dass die Fluorverbindungen des dreiwertigen Eisens, Chroms und Mangans nach den Untersuchungen von Petersen[1]) und Speranski[2]) — auf die ich im zweiten Teile der Arbeit noch zurückkommen werde — sehr wenig elektrolytisch dissociiert sind, und dass demgemäss beim Zusatz von Fluorionen z. B. zu einer Ferrosalzlösung ein Ansteigen des Reduktionspotentiales zu erwarten sei, weil durch die Fluorionen die Ferriionen (und es kommt nur auf die Ionen an, weil diese allein elektromotorisch wirksam sein können, wie später noch experimentell gezeigt werden soll) sozusagen „weggefangen", d. h. in einen Zustand übergeführt werden, worin sie elektromotorisch unwirksam sind.

Wie die Vorversuche ergaben, zeigten sich beim Versetzen von sogenannten „reinen" Lösungen von Ferrosulfat, Chromoacetat und Manganosulfat mit einer beliebig starken, ziemlich konzentrierten Lösung von Fluornatrium, wobei die Lösungen ihre Farbe veränderten und farblos oder grün wurden, ganz beträchtliche Potentialänderungen nach der elektropositiven (Reduktions-) Seite, die gegen 0·7 Volt betrugen.

Ein gleiches Verhalten zeigten noch andere Salze, wie z. B. eine Zinnchlorürlösung; doch soll hierauf nicht näher eingegangen werden.

Ebenso gab eine saure Ferro-Ferrisalzmischung auf Zusatz einer Lösung von Dinatriumorthophosphat (Na_2HPO_4), wobei die gelbliche Lösung heller wurde, ein Steigen des Reduktionspotentials um ca. 0·2 Volt, und ein Zusatz von Ammoniumoxalatlösung ca 0·3 Volt, wobei sich die Lösung orangegelb färbte.

Es zeigt dies Verhalten eine bemerkenswerte Analogie mit den Potentialsprüngen zwischen Metall und Metallsalzlösung, welche nach der Theorie von Nernst[3]) durch die Formel $\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$ gegeben ist, worin P den elektrolytischen Lösungsdruck des Metalls und p den Druck der zugehörigen Metallionen bedeutet. P kann man z. B. variieren, indem man das gleiche Metall von verschiedener Konzentration (als Amalgam) anwendet, und in welch hohem Masse p vermindert werden kann, hat W. Ostwald[4]) an Silberkonzentrationsketten gezeigt, indem er den einen Potentialsprung aus Silber und einer mehr oder minder komplexen (d. h. wenig Silberionen enthaltenden) Silbersalzlösung herstellte.

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 384.
[2]) Journ. der russ. physik.-chem. Ges. **23**, 192.
[3]) Diese Zeitschr. **4**, 129. [4]) Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, 882.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei den Oxydations-, bez. Reduktionspotentialen, und man kann ganz allgemein sagen, dass die Lösung eines jeden Reduktionsmittel durch Zusatz von gewissen Salzen, z. B. Alkalifluoriden, Phosphaten, Oxalaten etc.) elektropositiver werden wird, wenn sein Oxydationsprodukt mit den Bestandteilen, hier den Anionen, der zugesetzten Salze eine wenig dissociierte oder eine komplexe Verbindung bildet, während die Verbindung des Reduktionsmittels, die natürlich auch mit entsteht, bedeutend weitgehender dissociiert ist, — und umgekehrt.

Doch soll die Betrachtung dieser Verhältnisse auf Grund genauer quantitativer Messungen Gegenstand der zweiten Hälfte der Arbeit sein. In der ersten Hälfte wollen wir uns mit der Änderung des Potentials bei Änderung der Mengenverhältnisse eines beliebig variierbaren Gemisches von Oxydations- und dem daraus entstehenden Reduktionsmittel beschäftigen. Die Verhältnisse sollen hauptsächlich an Gemischen von Ferro- und Ferrisalzlösungen betrachtet werden, weil ich beim Messen von Gemischen von Chromo-Chromisalzen und Mangano-Manganisalzen aus weiter unten zu erörternden Gründen zu keinen konstanten Werten gelangen konnte.

Zunächst sind einige Mitteilungen über die verwendeten Apparate, die Versuchsanordnung etc. zu machen.

Apparate und Versuchsanordnung.

Da es mir bei meinen Messungen darauf ankam, die Kette möglichst im Ruhezustande zu messen und nicht das Verhalten der Ketten beim Stromdurchgange zu beobachten, so bediente ich mich im Gegensatze zu dem Vorgehen von W. D. Bancroft[1]) und K. F. Ochs[2]) nicht der Fechnerschen Methode mit Spiegelgalvanometer, sondern mit Hilfe des Lippmannschen Kapillarelektrometers der Poggendorffschen Kompensationsmethode (vergl. Lehrbuch der Allgem. Chemie von W. Ostwald). Der zu messenden elektromotorischen Kraft wird eine veränderliche entgegengeschaltet und diese so lange verändert, bis sich beide aufheben, das Elektrometer also in Ruhe bleibt.

Das Arbeitselement, ein Akkumulator, wurde mit einem Widerstande von 9×100 und 10×10 Ohm (sogenannter Dekadenrheostat) geschlossen. Das Elektrometer — es wurde ein solches mit vertikal gelegter Kapillare genommen — diente als Nullinstrument, um die

[1]) Über Oxydationsketten: Diese Zeitschr. **10**, 387.

[2]) Über Oxydations- und Reduktionsketten: Inaug.-Dissert. Basel 1895.

kleinen noch übrig bleibenden Reste zwischen Null und ca. 0·02 Volt zu messen; zu diesem Zwecke trug das Mikroskop im Okular eine Teilung. Die Empfindlichkeit betrug für 0·02 Volt 16—18 Skalenteile, so dass man bequem auf 0·001 Volt genau messen konnte; die Genauigkeit war für die vorliegenden Zwecke eine genügende, da andere Einflüsse, wie z. B. die Oxydation rasch reagierender Körper durch den Sauerstoff der Luft, grössere Fehler bedingen. Das Elektrometer wurde nur im Momente der Messung mit Hilfe eines Tasters, — man vergleiche bezüglich der Apparate das Hand- und Hilfsbuch für physikochemische Messungen von W. Ostwald — in den Stromkreis eingeschaltet; sonst war es stets in sich geschlossen.

Als Normalelement diente ein Westonelement von 1·020 Volt, welches verschiedene Male mit einem Normal-Clarkelement der Reichsanstalt, sowie mit anderen im Laboratorium befindlichen Westonelementen verglichen wurde. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten befanden sich in Glasgefässen, welche mit einem aufgedrehten Ebonitdeckel gegen Luftzutritt möglichst geschützt waren; letzterer enthielt mehrere Öffnungen, die eventuell durch Stöpsel verschlossen werden konnten. Durch die ersteren wurden die in Glasrohre eingeschmolzenen Elektroden gesteckt und durch übergeschobene Gummiringe in der passenden Lage gehalten. Als sehr geeignet zu Potentialmessungen fand ich auch das Widerstandsgefäss von Arrhenius, weil die Elektroden ziemlich tief sitzen, und beim Auf- und Abbewegen derselben leicht eine Mischung der Flüssigkeit bewirkt werden kann. Das Elektrodenmaterial war meist Platin, selten Palladium; die Grössenverhältnisse waren 2×3, 2×4, 2×5 und 2×25 qcm. Die Elektroden waren teils elektrolytisch vergoldet, teils blank, meist aber mit Platinschwarz überzogen. In einer sauren Ferro-Ferrisalzmischung zeigten sämtliche Elektroden auf $\pm$ 0·001 Volt das gleiche Potential, wenn sie vorher gereinigt und dann genügend lange in der betreffenden Mischung vorgebadet wurden. Ein Ausglühen der Elektroden ist nicht vorteilhaft. Sehr gut bewährte sich dagegen das Verfahren, die Elektroden abwechselnd als Kathode und Anode in Schwefelsäure zu benutzen und sie zuletzt schwach mit Sauerstoff zu beladen. Die kleinen Mengen des letzteren, welche vom Platinschwarz okkludiert werden, bekommt man bei der grossen Reaktionsgeschwindigkeit der Ferrosalze mit Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwarz durch Baden der Elektroden sehr rasch heraus. Weit mehr Mühe und Zeitaufwand kostet es dagegen, den Wasserstoff aus den Elektroden durch Baden in einer Ferri-Ferrosalzlösung zu entfernen, obwohl auch dies gelingt.

Mittels des Elektrometers konnte ich recht bequem und elegant den Reaktionsverlauf zwischen dem in den platinierten Elektroden okkludierten Wasserstoff und einer sauren Ferrosulfatlösung, welche zunächst eine grüne Farbe zeigte, beobachten. Anfangs mass ich ein Potential, welches dem des Wasserstoffs in saurer Lösung (ca. — 0·27) nahe stand; dies Potential blieb ziemlich konstant bei der Palladiumelektrode, welche grosse Mengen Wasserstoff aufnehmen kann, während der Wasserstoff der übrigen vergoldeten, blanken und platinierten Platinelektroden viel schneller aufgebraucht wurde, so dass dieselben bald das Potential einer ziemlich reinen Ferrosulfatlösung zeigten. Dasselbe wurde in dem Masse elektropositiver, als der in der Palladiumelektrode okkludierte Wasserstoff die noch im Ferrosulfat vorhandenen Ferriionen reduzierte. Die Lösung wurde schliesslich farblos wie Wasser, dabei stieg das Reduktionspotential langsam auf ca. — 0·27 an. Die Reaktion auf Ferriionen mittels Rhodankalium zeigte die Lösung dann nicht mehr.

Ein Versuch, welcher später angestellt wurde, um die Farbe des Ferroions festzustellen, ergab, dass die mit einer mit Wasserstoff beladenen Platinelektrode in Berührung befindliche saure Ferrosulfatlösung in dickeren Schichten (ca. 1 m) niemals ganz farblos wird, sondern eine hellgrüne Farbe beibehält.

Da die Elektroden, zumal die platinierten, nicht unbedeutende Mengen von Gasen (in Betracht kommt wohl ausschliesslich der Sauerstoff der Luft) aufzunehmen vermögen, welche mit den Reduktionsmitteln reagieren und sie oxydieren, so müssen die Elektroden bei jeder Messung in dem betreffenden Gemische vorgebadet und dann rasch in eine frische Lösung gebracht werden. Thut man dies nicht, so kann man, zumal beim Messen im empfindlichen Gebiete, d. h. in dem Gebiete, in welchem die Konzentrationen der beiden das Potential bestimmenden Komponenten recht verschieden sind, ganz bedeutende Fehler begehen. Man misst ja stets nur das Potential derjenigen Flüssigkeit, welcke sich in direkter Umgebung der Elektrode befindet. So zeigte z. B. eine in eine sogenannte „reine" Ferrosulfatlösung eingetauchte platinierte und daher immer noch mit Sauerstoff beladene Platinelektrode sofort ein Potential von ca. — 0·86, nach zehn Minuten — 0·76, nach weiteren zehn Minuten — 0·64, — 0·51 und nach zwei Stunden schliesslich — 0·40, wo der Wert konstant blieb.

Da das Hinwegdiffundieren der gebildeten Ferrisalzlösung nur langsam vor sich geht, so war es sehr vorteilhaft, diesen Vorgang durch ein Durcheinandermischen der Flüssigkeit zu beschleunigen. Dies ge-

schieht am besten durch Einleiten eines indifferenten Gases, z. B. Kohlensäure in sauren und Stickstoff in allen anderen Lösungen, wobei diese Gase gleichzeitig die Oxydation der Lösungen verhindern. Als ganz besonders günstig möchte ich den Stickstoff empfehlen.

Beim Einleiten von Kohlendioxyd (aus Marmor und Salzsäure im Kippschen Apparate entwickelt) zeigte sich zeitweise die seltsame Erscheinung, dass man ein Potential mass, welches durchaus nicht dem des gelösten Körpers entsprach, sondern meist elektropositiver war, manchmal sogar dem Potentiale des Wasserstoffs in saurer Lösung nahe kam; grösstenteils verschwand diese Erscheinung sehr rasch wieder. Ich kann mir dies nicht anders erklären, als dass Spuren irgend welcher reduzierender Gase (wie Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Schwefelwasserstoff u. s. w.) durch die Waschflaschen gegangen sind und sich dann an das Platin begeben haben. Solange dieselben durch die Flüssigkeit noch nicht wegoxydiert waren, mass ich natürlich nicht das wahre, der betreffenden Flüssigkeit zukommende Potential. — Selbstverständlich wurden die benutzten Gase vor dem Eintritt in die Versuchsflüssigkeiten erst gewaschen. Die Füllung und die Reihenfolge der Waschflaschen vom Gasometer, bezw. Kohlensäureapparate ab gerechnet, war die folgende: 1. Ferrosulfatlösung mit kohlensaurem Alkali versetzt, um Sauerstoff und Salzsäuregas zu binden. 2. Übermangansaures Kali in schwefelsaurer Lösung, um die Kohlenwasserstoffe möglichst zu zerstören. 3. Pyrogallol, gelöst in kohlensaurem Alkali, um die letzten Spuren von Sauerstoff wegzunehmen; und schliesslich 4. destilliertes Wasser, um übergerissene Fremdkörper zurückzuhalten.

Dass die Wirkung der verwendeten Gase eine rein mechanische ist und das Potential der Lösung unbeeinflusst lässt, wurde durch einen Versuch festgestellt. Eine saure Ferro-Ferrichloridmischung wurde einerseits durch Einleiten von Kohlensäure, andererseits durch Auf- und Abbewegen der Elektroden mittels eines Heissluftmotors durcheinandergemischt. Die Elektroden ergaben hierbei beiderseits den gleichen Potentialwert.

Die Einstellung der verschiedenen Elektroden in derselben Flüssigkeit auf gleiches Potential erfolgte durch Einleiten von Gasen verhältnismässig sehr rasch, was von grossem, praktischem Nutzen war. Um vor zufälligen Störungen sicher zu sein, wurden in die zu messende Lösung stets mehrere, verschiedenartige Elektroden eingetaucht und die elektromotorische Kraft gegen die Normalelektrode gemessen. Waren die Werte verschieden, so wurde so lange Gas durchgeleitet, bis sie auf $\pm 0{\cdot}001$ Volt übereinstimmten; aber auch in dem Falle, dass die Werte

sofort gleich waren, wurde weiterhin Gas eingeleitet. Eine Konstanz des gemessenen Wertes selbst nach längerer Zeit unter öfterer Durchmischung der Flüssigkeit zeigte, dass der Wert kein zufälliger war.

Vor diesem Fehler muss man sich, wie zwar Bancroft in seiner Arbeit[1]) betont, — wohl aber bei seinen Messungen nicht genügend berücksichtigt hat, — beim Messen von Oxydations- und Reduktionsketten ganz besonders hüten. Aus praktischen Gründen liess ich die Elektroden immer in den betreffenden Reduktionsmitteln stehen, auch wenn sie nicht benutzt wurden. Der Glasheber der Normalelektrode, welcher mit Baumwolle verstopft war, um die Verunreinigung der Lösungen zu vermeiden, wurde nur im Momente der Messung in die Flüssigkeit getaucht; hinterher wurden jedesmal einige Tropfen Chlorkaliumlösung übergeblasen, um eine Verunreinigung der Normalelektrode zu vermeiden. Zu diesem Zwecke war der Kork derselben nochmals durchbohrt und mit Glasrohr, Gummischlauch und Quetschhahn versehen.

I. Teil.

Änderung des elektrischen Potentials bei Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses der beiden das Potential bestimmenden Komponenten.

1. Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten.

Bevor ich nun zur eigentlichen Aufgabe übergehe, möchte ich mich mit den schon früher genannten Arbeiten von W. D. Bancroft[2]) und K. F. Ochs[3]), welche ein ähnliches Thema behandeln, und die von W. Ostwald (Lehrbuch der Allgem. Chemie II, Chemische Energie, 883) gegebene Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten bestätigen, ein wenig beschäftigen.

Ich will mich nicht mit Einzelheiten befassen, sondern möchte nur betonen, dass die Hauptschwäche der genannten Arbeiten (worauf M. Le Blanc bezüglich der Bancroftschen Arbeit in seinem Lehrbuche der Elektrochemie, 191ff. schon hingewiesen hat) darin liegt, dass die Verfasser dem zu untersuchenden Oxydations-, resp. Reduktionsmittel nicht gleich das beim Stromschlusse entstehende, resp. stets vorhandene Produkt in bestimmter Menge hinzusetzten, sondern mit sogenannten „reinen" Lösungen arbeiteten.

---

[1]) loc. cit.
[2]) loc. cit. [3]) loc. cit.

Denn ebenso wie man bei der Bestimmung der Potentiale der Metalle[1]) erst zu übereinstimmenden Resultaten gelangte, als man den dem Lösungsdrucke des Metalls entgegenwirkenden osmotischen Druck der stets vorhandenen, resp. sich bildenden Ionen durch Zusatz eines Elektrolyten von bestimmter Konzentration des entstehenden Kations definierte, so wird man auch beim Messen von Oxydations-, resp. Reduktionspotentialen erst zu konstanten Werten gelangen, wenn man ein gleiches Verfahren übt.

Es gilt auch für Oxydations- und Reduktionsketten die van't Hoffsche Gleichung[2]):

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln k,$$

worin k die Gleichgewichtskonstante der stromliefernden Reaktion, n die Wertigkeit derselben und F die bekannten 96540 Coulombs bedeuten.

Die Gültigkeit dieser Gleichung soll nunmehr theoretisch und experimentell bewiesen werden, und zwar an der Hand der galvanischen Kombination, welche besteht aus der Normalelektrode einerseits und einer Ferro-Ferrisalzlösung andererseits.

Die chemische Gleichung der zu betrachtenden Reaktion lautet folgendermassen:

$$Hg \text{ (metallisch)} + Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cl' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + HgCl \text{ (fest)},$$

d. h. metallisches Quecksilber giebt mit Ferriionen und Chlorionen Ferroionen und festes Quecksilberchlorür.

Wie die Pfeile andeuten sollen, verläuft die Gleichung weder in der einen, noch in der anderen Richtung vollständig. Die Ferriionen haben das Bestreben, in Ferroionen überzugehen und umgekehrt, wodurch gleichzeitig Kalomel gebildet, resp. zerstört wird. In bestimmter Zeit tritt ein Gleichgewichtszustand zwischen diesen beiden in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Reaktionen ein, und wir können aus diesem Grunde die Gleichung in die Form des Guldberg-Waageschen Massenwirkungsgesetzes bringen, wobei wir gleichzeitig das metallische Quecksilber und das feste Quecksilberchlorür als Phasen von konstanter Konzentration und ebenso die Chlorionen weglassen können, weil sie nach der Voraussetzung in der Normalelektrode konstant sind. Die Gleichgewichtsbedingung lautet dann:

---

[1]) W. Nernst, Diese Ztschr. 4, 129. B. Neumann, Diese Ztschr. 14, 193.

[2]) J. H. van't Hoff, Lois de l'équilibre chimique etc., S. 50. — van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, S. 274. — W. Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie, S. 561.

$$\frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}} = k,$$

d. h. die Konzentration der Ferroionen, dividiert durch die Konzentration der Ferriionen ist bei konstanter Temperatur eine Konstante. Bringe ich also Ferriionen oder Ferroionen mit metallischem Quecksilber und Chlorionen zusammen, so werden sich Ferro-, resp. Ferriionen in bestimmtem Verhältnisse neben Kalomel bilden, und zwar werden wir auf beiden Wegen zu dem gleichen Endzustande kommen, welchen wir den Gleichgewichtszustand der Reaktion nennen. k bedeutet also die Gleichgewichtskonstante der Reaktion.

Die freie Energie, welche wir bei einem isothermen, umkehrbaren, chemischen Prozesse gewinnen können, wenn wir ein System von der Einheit der Konzentration in ein anderes von der Einheit der Konzentration verwandeln, ist gleich dem natürlichen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten multipliziert mit RT und gleich der maximalen elektrischen Arbeit $nF\pi$ (π sei die dabei auftretende elektromotorische Kraft), weil nach dem zweiten Hauptsatze die Änderung der freien Energie vom Wege unabhängig ist, auf welchem wir den Umsatz vollziehen. So ist $\pi = \frac{RT}{nF} \ln k$, d. h. die Änderung der freien Energie ist proportional dem natürlichen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten Zu erwähnen ist noch, dass der obige Übergang von Ferriionen in Ferroionen elektrisch einwertig, also $n = 1$, zu setzen ist.

2. Experimenteller Teil.

Um den experimentellen Beleg für die Richtigkeit der obigen Gleichung zu erbringen, stellte ich mir zwei Lösungen von Ferrochlorid und Ferrichlorid dar. Letztere wurde erhalten, indem ich sublimiertes Eisenchlorid (von E. Merck in Darmstadt bezogen) in einem Gefässe, welches unten mit Wasser beschickt war und ausgepumpt werden konnte, langsam Wasser anziehen liess. Der Vorgang dauerte zwar einige Wochen; ich erhielt aber so eine möglichst wenig hydrolysierte Lösung, welche nach dem Dekantieren von dem darin stets vorhandenen Eisenoxyd, resp. Eisenoxyduloxyd auf den Gehalt von $^1/_{10}$ Mol pro Liter verdünnt wurde. Die Ferrochloridlösung wurde dargestellt durch Auflösen von möglichst reinem Eisendraht in Salzsäure, und zwar so, dass die Lösung in Bezug auf das Eisen auch hier $^1/_{10}$ molekular, bezüglich der überschüssigen Salzsäure aber $^1/_{10}$-norm. war; die Konzentration des Chlors war also in beiden Eisenlösungen die gleiche. Um eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft möglichst zu vermeiden, und so

eine für längere Zeit brauchbare Ferrochloridlösung zu haben, wurde die Lösung unter Wasserstoff- oder Kohlensäuredruck gebracht. Beim Aufsaugen der Lösung in die Bürette, welche mit dem Kolben direkt verbunden war, wurde so durch das Nachdiffundieren der gereinigten Gase eine Oxydation der Lösung möglichst vermieden. Um eine noch reinere Lösung zu besitzen, empfiehlt es sich, ein mit Wasserstoff beladenes, grosses, platiniertes Palladiumblech einzulegen; doch habe ich davon aus praktischen Gründen abgesehen.

Die Einstellung der Eisenlösungen geschah durch Titrieren mit Kaliumpermanganat, entweder direkt oder nach der Reduktion mit eisenfreiem Zink, und zwar nach den Angaben von Zimmermann[1]) in sehr verdünnter, stark schwefelsaurer Lösung, die mit Manganosulfatlösung versetzt war, um die Oxydation der Salzsäure zu Chlor zu vermeiden. — Der Chlorgehalt der Eisenlösungen wurde bestimmt durch Fällen mit $^1/_{10}$-norm. Silbernitrat, Abfiltrieren des gebildeten Chlorsilbers und Zurücktitrieren des überschüssigen Silbernitrats mit $^1/_{10}$-norm. Rhodanammonium unter Verwendung von Eisenalaun als Indikator. Die Herstellung von Gemischen von Ferro- und Ferrichlorid in bestimmter Zusammensetzung geschah einfach durch Zusammenfliessenlassen der Lösungen aus den Büretten. Die Messungsergebnisse solcher Gemische gegen die Normalelektrode ergiebt Tabelle 1, welche enthält:

1. den Gehalt der Lösung an Ferro- und Ferrichlorid in Prozenten[2]) des gesamten Eisengehaltes;

2. die gegen die Normalelektrode gemessene elektromotorische Kraft π in Volts;

3. die Potentialdifferenz π_0 der Mischung gegen die Metallelektrode, bezogen auf die Normalelektrode ($= -0{\cdot}56$); der Strom ging bei den gemessenen Konzentrationsverhältnissen stets von der Normalelektrode zur Eisenlösung;

4. die Konstante A, deren Bedeutung alsbald erläutert werden soll, berechnet aus der gemessenen elektromotorischen Kraft (π);

5. den dekadischen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten ($\log k$), berechnet aus $\frac{A}{0{\cdot}0575}$;

6. die Gleichgewichtskonstante k selbst.

Trägt man die in Tabelle 1 oder besser noch Tabelle 2 verzeichneten Potentialwerte in ein Koordinatensystem ein, dessen Ordinate die

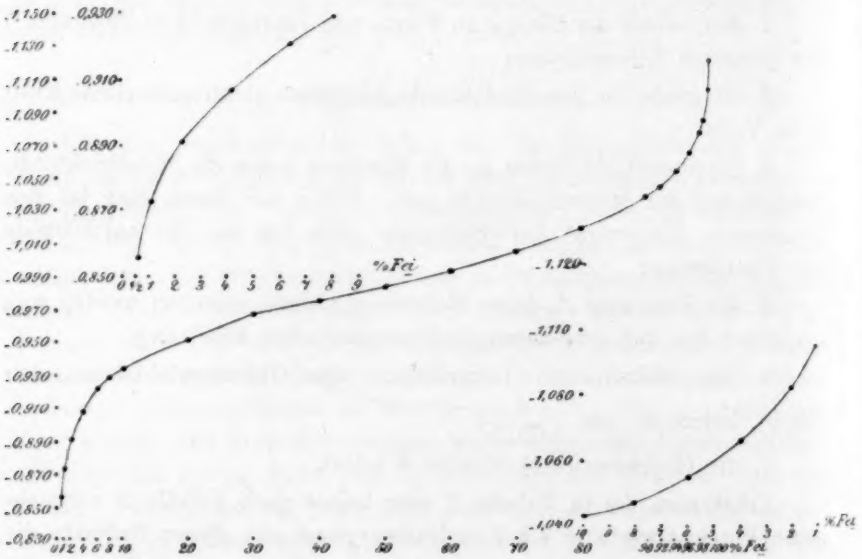
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 779.

[2]) *Fe i* und *Fe o* bedeutet in den Tabellen den Gehalt an Ferri- und Ferrosalz.

Tabelle 1.

Mischungen von $^1/_{10}$-mol. $FeCl_2$ gelöst in $^1/_{10}$-norm. HCl und $^1/_{10}$-mol. $FeCl_3$ gemessen gegen die Normalelektrode (N. E.)

Mischungsverhältnis in %	π gemessen in Volts gegen die N.-E.	π_0 bezogen auf N. E.	A aus π berechnet	$\log k = \frac{A}{0{\cdot}0575}$	k
0·5 *Fe i* + 99·5 *Fe o*	0·298	— 0·858	0·430	7·49	$10^{7{\cdot}49}$
1 + 99	0·312	— 0·872	0·427	7·43	
2 + 98	0·333	— 0·893	0·430	7·49	
4 + 96	0·347	— 0·907	0·426	7·42	
6 + 94	0·358	— 0·918	0·427	7·43	
8 + 92	0·362 [1])	— 0·922	0·423 [1])	7·36	
9 + 91	0·365 [1])	— 0·925	0·423 [1])	7·36	
10 + 90	0·373	— 0·933	0·428	7·45	
20 + 80	0·392	— 0·952	0·427	7·43	
30 + 70	0·408	— 0·968	0·429	7·44	
40 + 60	0·420	— 0·980	0·430	7·49	
50 + 50	0·431	— 0·991	0·431	7·50	$10^{7{\cdot}50}$
60 + 40	0·443	— 1·003	0·433	7·54	
70 + 30	0·452	— 1·012	0·431	7·50	
80 + 20	0·465	— 1·025	0·430	7·49	
90 + 10	0·480	— 1·040	0·425	7·40	
92 + 8	0·486	— 1·046	0·425	7·40	
94 + 6	0·495	— 1·055	0·426	7·42	
96 + 4	0·498?	— 1·058?	0·419?	7·29	
98 + 2	0·516?	— 1·076?	0·419?	7·29	
99 + 1	0·522?	— 1·082?	0·407?	7·08	



[1]) Wahrscheinlich Versuchsfehler.

Potentiale, dessen Abscisse den relativen Prozentgehalt der Ferrochloridlösung an Ferrichlorid darstellt, so erhält man, wie die Tab. 3 aufweist, welche aus den Werten der Tab. 2 zusammengestellt ist, das Bild einer ziemlich regelmässigen bilogarithmischen Kurve. Die oben und unten angebrachten Zeichnungen stellen den Verlauf der Kurve in den beiden empfindlichen Gebieten im vergrösserten Massstabe dar.

Dies führte zur Aufstellung der Gleichung:

$$\pi = A + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Fe\cdots}}{c_{Fe\cdot\cdot}}.$$

$\frac{RT}{F}$ ist eine Konstante, die sich von der Umwandlung osmotischer in elektrische Energie herleitet. Ihr Wert beträgt bei Zimmertemperatur von 17°, wenn wir gleichzeitig den natürlichen Logarithmus in den dekadischen verwandeln, 0·0575. Die Gleichung lautet also:

$$\pi = A + 0{\cdot}0575 \log \frac{c_{Fe\cdots}}{c_{Fe\cdot\cdot}},$$

d. h. die elektromotorische Kraft einer Kette, gebildet aus der Normalelektrode einerseits und einer Ferro-Ferrimischung andererseits, ist gleich einer Konstanten A und einem additiven Gliede, bestehend aus dem Faktor 0·0575 mal dem logarithmischen Verhältnisse der Konzentration der Ferri- und Ferroionen.

Wird das Verhältnis der Ferriionen zu den Ferroionen gleich 1, d. h. sind beide in gleicher Menge vorhanden, so wird das additive Glied gleich Null, weil ja log 1 gleich Null ist, und π wird gleich A.

Die Konstante A bedeutet ja weiter nichts, als diejenige elektromotorische Kraft, welche wir erhalten, wenn wir die Normalelektrode mit einer Ferro-Ferrimischung in der Einheit der Konzentration oder beiderseits in gleichen Mengen kombinieren. A ist also gleich $\frac{RT}{F} \ln k$.

Die aus den gemessenen Potentialdifferenzen nach obiger Gleichung berechnete Konstante A stimmt so gut, wie sie eben stimmen kann; am besten natürlich im unempfindlichen Gebiete, wo sich fremde Einflüsse wenig geltend machen. Sehr grosse Schwierigkeiten bereitete besonders das empfindliche Gebiet der elektronegativen Seite der Kurve, wo die Werte nicht konstant blieben, sondern elektropositiver wurden. Die Ursachen dafür konnten nicht sicher festgestellt werden. Doch glaube ich, den Grund darin zu finden, dass die Lösung gemäss den Versuchsbedingungen immer schwächer an Säure wurde, wobei sehr wahrscheinlich durch Hydrolyse eine Verminderung der Ferriionen eintrat. Um

den letzteren Umstand zu vermeiden, und um zu zeigen, dass man bei verbesserten Versuchsbedingungen (es wurde hier Stickstoff durchgeleitet) zu noch schöneren Resultaten gelangen kann, stellte ich die gleiche Versuchsreihe noch einmal an mit einer Ferrichloridlösung, welche ebenfalls $^1/_{10}$ Mol Eisenchlorid aber gelöst in $^1/_{10}$-norm. Salzsäure im Liter enthielt. Die Einstellung der Elektroden erfolgte auch auf der Ferriseite sehr rasch, und so zeigt Tab. 2 bedeutend günstigere Resultate.

Tabelle 2.

Mischungen von $^1/_{10}$-mol. $FeCl_2 + HCl$ und $^1/_{10}$-mol. $FeCl_3 + HCl$ gemessen gegen die Normalelektrode.

Mischungsverhältnis in %	π gemessen in Volts gegen die N.-E.	π_0 bezogen auf N. E.	A aus π berechnet	$\log k = \frac{A}{0{\cdot}0575}$	k
0·5 *Fei* + 99·5 *Feo*	0·296	— 0·856	0·428		
1 + 99	0·312	— 0·872	0·427		
2 + 98	0·331	— 0·891	0·428		
4 + 96	0·347	— 0·907	0·426	7·41	
6 + 94	0·361	— 0·921	0·430	7·48	
8 + 92	0·368	— 0·928	0·429		
10 + 90	0·375	— 0·935	0·430		
20 + 80	0·391	— 0·951	0·426		
30 + 70	0·408	— 0·968	0·429		
40 + 60	0·419	— 0·979	0·429		
50 + 50	0·427	— 0·987	0·427	7·45	$10^{7{\cdot}45}$
60 + 40	0·436	— 0·996	0·426		
70 + 30	0·448	— 1·008	0·427		
80 + 20	0·462	— 1·022	0·427		
90 + 10	0·483	— 1·043	0·428		
92 + 8	0·487	— 1·047	0·426		
94 + 6	0·496	— 1·056	0·427		
96 + 4	0·506	— 1·066	0·427		
98 + 2	0·522	— 1·082	0·425		
99 + 1	0·534	— 1·094?	0·419?		
99·5 + 0·5	0·545	— 1·105?	0·413?		
99·75 + 0·25	0·567	— 1·127?	0·417?		

Der Hauptgrund des Schwankens der Potentiale auf der Ferriseite der Kurve wird wohl hauptsächlich an der geringen Reaktionsgeschwindigkeit des Ferrichlorids gegenüber dem unvermeidlichen Sauerstoff der Luft liegen. Das Potential des letzteren liegt in saurer Lösung bei rund — 1·31, wie sich aus den Messungen von F. J. Smale[1]) ergiebt.

Befindet sich in der Platinelektrode Sauerstoff, oder kommt durch irgend welchen Zufall solcher daran, so wird die Elektrode das Potential desselben (wegen seiner grösseren Reaktionsgeschwindigkeit) zeigen, und zwar so lange, bis derselbe von der Ferro-Ferrisalzlösung zerstört ist. Dieser Prozess kann aber bei der geringen Reaktionsgeschwindigkeit

[1]) Studien über Gasketten: Diese Zeitschr. 14, 577.

einer wenig Ferrosalz enthaltenden Ferrisalzlösung gegenüber dem Sauerstoff lange dauern. Denn man darf, wie W. Ostwald im letzten Teile seines Lehrbuches der Allgem. Chemie, der Affinitätslehre, Seite 294, bemerkt, die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen zwei Körpern in erster Annäherung dem Potentialgefälle der beteiligten Stoffe proportional annehmen, ganz abgesehen von anderen Grössen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen.

In beiden Fällen (Tabelle 1 und 2) ist auf die Dissociation der Lösungen keine Rücksicht genommen worden, weil es einmal schwierig ist, mit verdünnten, völlig dissociierten Lösungen zu arbeiten, und andererseits, weil es überhaupt schwer hält, den Dissociationsgrad von Ferro- und Ferrichloridlösungen zu bestimmen. Es tritt beim Eisenchlorid[1]) bei grösseren Verdünnungen stets Hydrolyse ein, was die Bestimmung des Endwertes der Leitfähigkeit unmöglich macht. Ein gleiches Schicksal widerfährt auch der Bestimmung des Dissociationsgrades in verdünnten Lösungen mittels der Gefriermethode. Aus den angenäherten Bestimmungen, bezw. Schätzungen, welche später gebracht werden sollen, ergiebt sich, dass der Dissociationsgrad einer neutralen, $^1/_{10}$-molekularen Eisenchloridlösung auf 0·5 — 0·75 zu schätzen ist, während man die $^1/_{10}$-molekulare Ferrochloridlösung als beinahe völlig dissociiert betrachten kann. Auch scheint der verschiedene Dissociationsgrad der Ferro- und Ferrichloridlösung auf die Regelmässigkeit der logarithmischen Kurve nicht viel einzuwirken, wie einesteils die Resultate, anderenteils die Überlegung zeigt. Der Fehler, welcher durch die verschiedenen Dissociationsgrade der beiden Lösungen bedingt wird, liegt einesteils schon in der Berechnung der Konstanten A aus den experimentellen Daten, welche bei beiderseitiger völliger Dissociation einen höheren Wert zeigen würde, weil ja beim Verdünnen im Verhältnis mehr Ferri- als Ferroionen entstehen, wenn man von dem störenden und auch durch Zusatz von H-Ionen zu vermeidenden Einfluss der Hydrolyse absieht, und anderenteils bleibt ja bei allen Mischungen die Konzentration des Chlors konstant, wodurch anscheinend das Verhältnis der Dissociationsgrade der beiden Komponenten nicht erheblich geändert wird.

Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur (17°) angestellt.

Der aus den verschiedenen Werten von A ausgerechnete Gleichgewichtswert log k schwankt, wenn wir von den Zahlen im empfindlichen Gebiete, besonders auf der Ferriseite absehen, nur um $^1/_2$ % vom

[1]) H. M. Goodwin, Über die Hydrolyse des Eisenchlorids: Diese Ztschr. 21, 1.

Mittelwerte. Nehmen wir als wahrscheinlichsten k-Wert $10^{7.45}$ an, so bedeutet dies, dass unter den angegebenen Bedingungen (d. h. bei Verwendung von $^1/_{10}$-molekularem Eisenchlorid gelöst in $^1/_{10}$-norm. Salzsäure und $^1/_{10}$-molekularem Eisenchlorür gelöst in $^1/_{10}$-norm. Salzsäure die Konzentration der Ferroionen $10^{7.45}$mal grösser sein muss, wie die der Ferriionen, damit die Eisenmischung mit der Normalelektrode im Gleichgewichte ist, d. h. mit ihr die elektromotorische Kraft Null giebt. Macht man die Konzentration der Ferriionen im Verhältnis zu der der Ferroionen noch kleiner, so findet eine Umkehrung des Stroms statt; derselbe geht dann von der Eisenlösung zur Normalelektrode, d. h. Ferroionen gehen beim Stromschluss in Ferriionen über, während sich andererseits Quecksilberionen als metallisches Quecksilber niederschlagen. Die in Tabelle 3 gezeichnete Kurve verläuft ja, theoretisch gesprochen, beiderseits unendlich weit. Auf der Ferriseite wird ihr praktisch durch den unvermeidlichen Einfluss des Sauerstoffs der Luft ein Ende gemacht; auf der Ferroseite konnte ich sie dagegen noch weiter verfolgen, wie die späteren Messungen (Tabelle 13) zeigen werden.

An dieser Stelle möchte ich die in der Einleitung gemachte Behauptung, dass für das Potential der betreffenden Eisenmischung nur das Verhältnis der Ferriionen zu den Ferroionen massgebend sei, auch experimentell belegen. Ersetzte ich nämlich bei der Mischung von 50% Ferrichlorid und 50% Ferrochlorid (mit Salzsäure) das Eisenchlorid durch eine ebenfalls 5·6 g Eisen im Liter enthaltende Lösung von dialysiertem Ferrihydroxyd, welche mit Ferrocyankalium allein keine Reaktion auf Ferriionen gab, so erhielt ich anstatt 0·431 die elektromotorische Kraft 0·349, welche einem Gehalt von ca. 4 % Ferrisalz entspricht. Die beim Ferrosalz vorhandene Salzsäure bildet aus dem dialysierten Eisen Ferriionen, sonst hätte die elektromotorische Kraft der Kette noch niedriger ausfallen müssen.

Der elektrische Strom in der Kette kommt aber nicht lediglich durch den chemischen Prozess, d. h. die Reduktion der Ferriionen zu Ferroionen und Bildung von Kalomel zu Stande, sondern wird durch den bekannten Nernstschen Diffusionsstrom geschwächt, eventuell verstärkt, welcher sein Entstehen der an der Berührungsfläche der Lösungen verschiedener Elektrolyte herrschenden Potentialdifferenz verdankt. Da sich die Rechnung mit der Planckschen Formel[1]) bei verschiedenen, ausserdem mehrwertigen Elektrolyten zumal bei verschiedener Konzentration ziemlich schwierig gestaltet, und da auch die Wanderungs-

[1]) Ann. d. Physik und Chemie (N. F.) 25.

geschwindigkeiten des Ferri- und Ferroions nicht sicher bekannt sind[1]), so wurde die Richtung und die Grösse des Diffusionsstroms praktisch zu bestimmen gesucht. Dies geschah zunächst, indem die beiden Eisensalze in einem indifferenten Salze von gleicher Konzentration, wie das Vergleichspotential, also $^1/_1$-norm. Chlorkaliumlösung gelöst wurden.

Wie Tabelle 3 zeigt, hat der Zusatz von Chlorkalium die Wirkung, dass der Wert der Konstanten A verkleinert wird. Ferner sieht man ganz deutlich, dass der Wert von A, resp. k schwankt, und zwar um so kleiner bei stets gleicher Chlorkaliummenge wird, je weniger sich in der Mischung Ferrichlorid befindet. Die zugesetzten Chlorionen drängen vornehmlich die Dissociation des weit weniger elektrolytisch dissociierten Ferrichlorids zurück. Dadurch wird die Anzahl der Ferriionen verringert, und folglich sinkt auch die elektromotorische Kraft der Kette.

Tabelle 3.

Mischungen von $^1/_{10}$ Mol $FeCl_3 + HCl$ gelöst in $^1/_1$-norm. KCl und $^1/_{10}$ Mol $FeCl$ gelöst in $^1/_1$-norm. KCl gemessen gegen die Normalelektrode.

Mischungsverhältnis in %	π gemessen in Volts	A aus π berechnet	$\log k = \frac{A}{0{\cdot}0575}$	k
90 *Fei* + 10 *Feo*	0·464	0·414	7·20	Mittelwert
50 + 50	0·413	0·413	7·18	$10^{7{\cdot}15}$
10 + 90	0·354	0·409	7·11	
2 + 98	0·314	0·408	7·10	

Da sich aus obigem Grunde die Verwendung von Chlorkalium zur Eliminierung der Potentialdifferenz an der Grenzstelle, welche hauptsächlich dem schnellwandernden H-ion der Salzsäure zuzuschreiben ist, als ungeeignet erwies, so wurde zu einem anderen Verfahren gegriffen, welches darin bestand, dass ich zunächst die elektromotorische Kraft der Ferro-Ferrisalzmischungen in verschiedenem Verhältnis gegen die Normalelektrode mass und dann die einzelnen Mischungen gegeneinander schaltete. Dabei ergaben sich Potentialdifferenzen, welche der Differenz der gegen die Normalelektrode gemessenen elektromotorischen Kräfte bis auf $\pm$ 0·002 Volt, und zwar in den verschiedensten Konzentrationen entsprachen. Es zeigt die Normalelektrode auch hier die schon früher beobachtete Tendenz[2]), die Potentialdifferenzen an der Grenzstelle verschiedener Flüssigkeiten zu vernichten.

[1]) G. Bredig, Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit: Diese Zeitschr. **13**, 191.

[2]) O. T. Tower, Diese Zeitschr. **20**, 198.

Des weiteren interessierte mich die Frage nach der Änderung der elektromotorischen Kraft der Ketten mit der Verdünnung. Bancroft hat diese Frage in seiner Arbeit[1]) dahin entschieden, dass die elektromotorische Kraft innerhalb weiter Grenzen von der Konzentration unabhängig sei.

Theoretisch liegt nach den vorangehenden Erörterungen die Sache so, dass keine Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Verdünnung stattfindet, wenn das Verhältnis der Konzentration von Ferriionen zu der Konzentration von Ferroionen ungeändert bleibt. Um dies nachzuweisen, verdünnte ich Mischungen in verschiedenem Verhältnis von $^1/_1$-molekular Eisenchlorür gelöst in $^1/_1$-molekular Salzsäure und $^1/_1$-molekular Eisenchlorid mit Wasser, $^1/_1$-norm. Salzsäure, $^1/_1$-norm. Chlorkalium, $^1/_{20}$-norm. Salzsäure und $^1/_1$-norm. Salpetersäure, die sämtlich durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid möglichst von Luft befreit waren, und mass sie gegen die Normalelektrode. Die Resultate machen auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch, weil beim jedesmaligen Verdünnen mit dem betreffenden Verdünnungsmittel leicht Oxydation der Lösung eintritt, und sind in Tabelle 4 enthalten. Aus ihr ersieht man ganz deutlich, dass sich das Potential der Eisenmischung beim Verdünnen mit Wasser bedeutend ändert, und zwar wird die Lösung immer mehr Oxydationsmittel, d. h. die elektromotorische Kraft steigt im vorliegenden Falle, weil jede Verdünnung wieder mehr Ferriionen entstehen lässt und dadurch das Konzentrationsverhältnis der Ferriionen zu den Ferroionen verschiebt. Beim Verdünnen mit $^1/_1$-norm. Salzsäure zeigte sich das Potential der Eisenmischung von 10 % Ferrichlorid und 90 % Ferrochlorid auffallend konstant, indem die Chlorionen der Salzsäure den Einfluss der Verdünnung gerade aufzuheben scheinen. Beim Verhältnis 50 % Ferrichlorid und 50 % Ferrochlorid sinkt das Potential sogar langsam und beim Verhältnis 90 % Ferrichlorid und 10 % Ferrochlorid noch rascher.

Die $^1/_{20}$-norm. Salzsäure wirkt anfangs wie reines Wasser; später aber zeigt sich ganz deutlich der die Ferriionen zurückdrängende Einfluss der Chlorionen, die ja beim Verdünnen mit $^1/_{20}$-norm. Salzsäure immer mehr zunehmen, während der Eisengehalt abnimmt. Ein ähnliches Verhalten wie $^1/_1$-norm. Salzsäure, wenn auch in schwächerem Masse, wie es dem verschiedenen Dissociationsgrade — derselbe beträgt für $^1/_1$-norm. Salzsäure 0·80, für $^1/_1$-norm. Chlorkalium 0·76 — entspricht, zeigt $^1/_1$-norm. Chlorkalium; die Werte stehen meist in der

[1]) loc. cit.

Tabelle 4.

Änderung der elektromotorischen Kraft einer Kette, bestehend aus einer Normalelektrode einerseits und einer Mischung von $^1/_1$ Mol $FeCl_2 + HCl$ und $^1/_1$ Mol $FeCl_3$ andererseits, beim Verdünnen der Eisenlösung mit Wasser, $^1/_1$-norm. HCl, $^1/_1$-norm. KCl, $^1/_{20}$-norm. HCl und $^1/_1$-norm. HNO_3.

Gesamteisengehalt in Atomen pro Liter	$Fe\,i$ in Molen pro Liter	$Fe\,o$ in Molen pro Liter	$\frac{c_{Fe\,i}}{c_{Fe\,o}}$ in %		a. H_2O	b. $^1/_1$-norm. HCl	c. $^1/_1$-norm. KCl	d. $^1/_{20}$-nrm. HCl	e. $^1/_1$-nrm. HNO_3
1	0·1	0·9	10% $Fe\,i$	0·325	—	—	—		
$^1/_2$	0·05	0·45	90% $Fe\,o$		0·344	0·332	0·340		
$^1/_4$	0·025	0·225	„		0·359	0·332	0·349		
$^1/_8$	0·0125	0·112	„		0·368	0·332	0·355		
$^1/_{16}$	0·00625	0·0562	„		0·375	0·332	0·359		
$^1/_{32}$	0·00312	0·0281	„		0·408	0·333	0·361		
1	0·5	0·5	50% $Fe\,i$	0·396	—	—	—	—	—
$^1/_2$	0·25	0·25	50% $Fe\,o$		0·408	0·388	0·401	0·408	0·397
$^1/_4$	0·125	0·125	„		0·418	0·387	0·407	0·417	0·401
$^1/_8$	0·0625	0·0625	„		0·427	0·386	0·412	0·424	0·406
$^1/_{16}$	0·0312	0·0312	„		0·437	0·380	0·413	0·431	0·406
$^1/_{32}$	0·0156	0·0156	„		0·441	0·377	0·415	0·432	0·409
1	0·9	0·1	90% $Fe\,i$	0·473	—	—	—		
$^1/_2$	0·45	0·05	10% $Fe\,o$		0·473	0·458	0·475		
$^1/_4$	0·225	0·025	„		0·481	0·449	0·468		
$^1/_8$	0·112	0·0125	„		0·493	0·447	0·468		

Mitte zwischen den Verdünnungen mit Wasser und $^1/_1$-norm. Salzsäure. — Die Verdünnungszahlen mit $^1/_1$-norm. Salpetersäure zeigen Werte, welche nicht weiter diskutabel sind; scheinbar hat eine Einwirkung der Salpetersäure auf die Lösung des Ferrosalzes stattgefunden, wie sie ja bei solch konzentrierten Lösungen nicht unwahrscheinlich ist.

Dass thatsächlich kein spezifischer Einfluss des NO_3-ions auf das Potential vorhanden ist, zeigt recht deutlich Tabelle 5. Ich habe hier anstatt einer neutralen Eisenchloridlösung eine solche verwendet, welche ebensoviel freie Salzsäure enthielt, wie die Eisenchlorürlösung, weil ich beim weiteren Verdünnen der Eisenmischung 90 % Ferrichlorid und 10 % Ferrochlorid mit Wasser in Tabelle 4 — die Werte sind nicht mehr angegeben — die Beobachtung machte, dass das Potential sank, anstatt zu steigen. Gemäss den Versuchsbedingungen wurde die Lösung beim Verdünnen immer schwächer an Salzsäure. Es tritt dann Hydrolyse des Eisenchlorids ein, wodurch Ferriionen verschwinden; das Potential muss also sinken. Die entsprechenden Werte in Tabelle 5 zeigen ein deutliches Ansteigen der elektromotorischen Kraft mit der Verdünnung, wie es zu erwarten war. Interessant ist besonders das sichtliche Über-

Tabelle 5.

Änderung der elektromotorischen Kraft einer Kette, bestehend aus der Normalelektrode einerseits und einer Mischung von $^1/_2$-mol. $FeCl_2 + HCl$ und $^1/_2$-mol. $FeCl_3 + HCl$ andererseits beim Verdünnen der Eisenlösung mit Wasser, $^1/_1$-norm. KCl, $^1/_1$-norm. KCl und $^1/_1$-norm. $NaNO_3$.

Gesamteisengehalt in Atomen pro Liter	$Fe\,i$ in Molen pro Liter	$Fe\,o$ in Molen pro Liter	$\frac{c_{Fe\,i}}{c_{Fe\,o}}$		a. H_2O	b. $^1/_1$-norm. HCl	c. $^1/_1$-norm. KCl	d. $^1/_1$-norm. $NaNO_3$
1	0·1	0·9	10 % $Fe\,i$	—	—	—	—	—
$^1/_2$	0·05	0·45	90 % $Fe\,o$	0·346	—	—	—	—
$^1/_4$	0·025	0·225	„		0·362	0·341	0·355	0·364
$^1/_8$	0·0125	0·1125	„		0·371	0·340	0·359	0·377
$^1/_{16}$	0·00625	0·0562	„		0·381	0·340	0·363	0·387
$^1/_{32}$	0·00312	0·0281	„		0·387	0·340	0·364	0·390
$^1/_{64}$	0·00156	0·0140	„		—	—	0·367	—
1	0·5	0·5	50 % $Fe\,i$	—	—	—	—	—
$^1/_2$	0·25	0·25	50 % $Fe\,o$	0·400	—	—	—	—
$^1/_4$	0·125	0·125	„		0·413	0·391	0·408	0·414
$^1/_8$	0·0625	0·0625	„		0·424	0·390	0·410	0·428
$^1/_{16}$	0·0312	0·0312	„		0·432	0·389	0·414	0·436
$^1/_{32}$	0·0156	0·0156	„		0·439	0·389	0·415	0·440
$^1/_{64}$	0·0078	0·00781	„		—	—	0·416	—
1	0·9	0·1	90 % $Fe\,i$	—	—	—	—	—
$^1/_2$	0·45	0·05	10 % $Fe\,o$	0·452	—	—	—	—
$^1/_4$	0·225	0·025	„		0·465	0·443	0·457	0·465
$^1/_8$	0·1125	0·0125	„		0·475	0·441	0·461	0·476
$^1/_{16}$	0·0562	0·00625	„		0·483	0·439	0·463	0·484
$^1/_{32}$	0·0281	0·00312	„		0·488	0·438	0·464	0·489
$^1/_{64}$	0·0140	0·00156	„		—	—	0·464	—

einstimmen der Verdünnungen mit Wasser und mit $^1/_1$-norm. Natriumnitrat. Ganz deutlich zeigt sich dies Verhalten bei dem Konzentrationsverhältnis 90 % Ferrichlorid und 10 % Ferrochlorid. Es deutet dies darauf hin, dass Eisenchlorid und Natriumnitrat die Ionen nicht austauschen, oder besser wohl, dass Ferrichlorid und Ferrinitrat im gleichen Masse elektrolytisch dissociiert sind.

Auf einem ganz verschiedenen Wege bin ich somit zu dem gleichen Resultate gekommen, wie G. Wiedemann in seiner Arbeit, „Über die Dissociation der gelösten Eisenoxydsalze", Ann. der Physik und Chemie. (N. F.) V, 45.

G. Wiedemann bestimmte die Dissociation — wir sagen jetzt Hydrolyse dafür und benutzen obigen Ausdruck in anderem Sinne — verschiedener Eisenoxydsalze mittels der magnetischen Methode und fand, dass, wenn man zu einer neutralen Lösung von Eisenchlorid verschiedene Salze setzt, sich unter Umständen der Magnetismus ändert,

Tabelle 6.

Änderung der elektromotorischen Kraft einer Kette, bestehend aus der Normalelektrode einerseits und einer Mischung von $^1/_{10}$-mol $FeCl_2$ + HCl und $^1/_{10}$-mol. $FeCl_3$ (wie in Tab. 1) andererseits, beim Verdünnen der Eisenlösung mit Wasser, $^1/_1$-norm. $NaCl$, $^1/_1$-norm. KCl, $^1/_1$-norm. KBr und $^1/_1$ äq. $CdCl_2$.

Sämtliche Verdünnungsmittel enthielten ausserdem $^1/_{100}$-norm. HCl, um die Hydrolyse zu vermeiden.

I. 10% *Fe i* + 90% *Fe o*.

56·0 g *Fe* gelöst in Litern	a. H_2O	b. KBr	c. KCl	d. $NaCl$	e. $CdCl_2$
20	0·381	0·379	0·366	0·370	0·374
40	0·388	0·383	0·366	0·369	0·378
80	0·394	0·387	0·364	0·371	0·380
160	0·397	0·387	0·364	0·371	0·382
320	0·398	—	—	—	—
640	0·401	—	—	—	—
1280	0·401	—	—	—	—

II. 50% *Fe i* + 50% *Fe o*.

20	0·439	0·432	0·421	0·427	0·433
40	0·442	0·435	0·418	0·425	0·433
80	0·447	0·437	0·419	0·424	0·435
160	0·450	0·437	0·417	0·424	0·436
320	0·454	—	—	—	—
640	0·456	—	—	—	—
1280	0·455	—	—	—	—

III. 90% *Fe i* + 10% *Fe o*.

20	0·494	0·488	0·475	0·481	0·490
40	0·496	0·491	0·473	0·479	0·490
80	0·499	0·492	0·472	0·479	0·488
160	0·498	0·492	0·471	0·477	0·484
320	0·500	—	—	—	—
640	0·503	—	—	—	—
1280	0·503	—	—	—	—

wodurch chemische Vorgänge angezeigt werden. Er bemerkte, dass die Nitrate des Kaliums, Natriums und Ammoniums merkwürdigerweise ihre Bestandteile mit dem Eisenchlorid nicht austauschen, während Sulfate stark einwirken. Es stimmt dies völlig mit meinen Messungen überein.

Dass das Potential einer Mischung bestehend aus $^1/_{10}$-molekularem Eisenchlorür gelöst in $^1/_{10}$-norm. Salzsäure und $^1/_{10}$-molekular Eisenchlorid zu gleichen Teilen mit Natriumnitrat ($^1/_1$-norm.) verdünnt einen Tag lang gänzlich unverändert blieb, also keine Zersetzung stattfand,

davon habe ich mich überzeugt. Zu bemerken ist vielleicht noch, dass die Werte mit den entsprechenden der Tabelle 5 deswegen nicht übereinstimmen können, weil ich hier von einer anderen Urkonzentration ausgegangen bin, und weil die Konzentration der Salzsäure eine verschiedene war.

Des weiteren versuchte ich den Wert der Gleichgewichtskonstanten k bei völliger Dissociation der Ferro- und Ferrichloridlösung zu bestimmen. Die erhaltenen Resultate zeigt Tabelle 6, und zwar die Reihe a, welche die Verdünnungen mit Wasser enthält. Das letztere war, wie alle anderen Verdünnungsmittel, mit Kohlensäuregas gesättigt und enthielt $^1/_{100}$-norm. Salzsäure, um die Hydrolyse zu vermeiden. Die Zahlen sind zwar bei der Verdünnung 56 g Eisen auf 1280 Liter scheinbar konstant, doch weiss ich nicht, ob ich den höchsten Wert der Gleichgewichtskonstanten, ca. 10^8, damit erreicht habe. Die Messungen werden bei grossen Verdünnungen so unsicher, dass man Schlussfolgerungen daraus nicht ziehen darf. Doch bin ich bei diesbezüglichen Versuchen nie zu einem höheren Wert der Konstanten gelangt.

Die Verdünnungen mit $^1/_1$-norm. Chlornatrium, $^1/_1$-norm. Chlorkalium, $^1/_1$-Bromkalium und $^1/_1$-äquiv. Chlorkadmium schloss ich an, um zu zeigen, dass die Chlorionen enthaltenden Verdünnungsmittel bei gleicher absoluter Chlorkonzentration nach Massgabe ihrer Dissociationsgrade die Dissociation des Ferrichlorids zurückdrängen. Der Dissociationsgrad von $^1/_1$-norm. Chlorkalium beträgt 0·76, von $^1/_1$-norm. Chlornatrium 0·68 und nicht $^1/_1$-äquiv. Chlorkadmium 0·21, und genau in derselben Reihenfolge wirken sie erniedrigend auf die elektromotorische Kraft der Kette. $^1/_1$-norm. Bromkalium wirkte, weil es mit der Eisenlösung kein Ion gemeinsam hat, nur wenig anders wie Wasser. Die kleine Änderung des Potentials ist zu erklären durch eine Bildung von Ferribromid, wie schon die Farbänderung von Hellgelb in Orange anzeigte, welches offenbar weniger elektrolytisch dissociiert ist, wie Ferrichlorid. Auch ist das Ferribromid weit mehr geneigt, sich hydrolytisch zu spalten, wie das Ferrichlorid, wodurch gleichfalls eine Änderung der elektromotorischen Kraft in obigem Sinne eintritt.

Um den Einfluss des indifferenten Anions zu studieren, habe ich analog Tabelle 2 die elektromotorische Kraft einiger Mischungen von $^1/_{10}$-molekular Ferrosulfat gelöst in $^1/_{10}$-molekular Schwefelsäure und $^1/_{10}$-molekular Ferrisulfat gelöst in $^1/_{10}$-molekular Schwefelsäure gegen die Normalelektrode bestimmt. Wie man aus Tabelle 7 ersieht, stimmt die Konstante A bei weitem nicht so schön, wie bei den Mischungen der Chlorverbindungen des Eisens. Das Ansteigen der Konstanten

mit abnehmendem Gehalt an Ferrisalz deutet darauf hin, dass auch hier durch elektrolytische Dissociation, wozu das Ferrisulfat weit weniger neigt, als das Ferrichlorid, mit zunehmender Verdünnung relativ mehr Ferriionen entstehen. Jedenfalls hat die Gleichgewichtskonstante bei Mischungen von Sulfaten des Eisens einen bedeutend kleineren Wert ($10^{6.6}$ im Mittel), als bei der Mischung der Chloride ($10^{7.5}$ im Mittel). Man kann also sagen, Ferrisulfat enthalte weniger Ferriionen, als Ferrichlorid bei gleicher Konzentration.

Tabelle 7.

Mischungen von $^1/_{10}$-mol. $FeSO_4 + H_2SO_4$ und $^1/_{10}$-mol. $Fe(SO_4)_{3/2} + H_2SO_4$ gemessen gegen die Normalelektrode.

Mischungsverhältnis in %	π gemessen in Volts	A aus π berechnet	$\log k = \frac{A}{0.0575}$	k
90% *Fe i* + 10% *Fe o*	0·429	0·374	6·5	10^{65}
50 „ + 50 „	0·380	0·380	6·6	$10^{6.6}$
10 „ + 90 „	0·331	0·386	6·7	$10^{6.7}$

Misst man die Potentiale sogenannter reiner Lösungen von Ferrosulfat und Ferrochlorid, beide möglichst sorgfältig dargestellt und mit der betreffenden Säure versetzt, so findet man stets, dass das Ferrosulfat ein bedeutend grösseres Reduktionspotential (um ca. 0·3—0·4 Volt) zeigt, wie das Ferrochlorid. Ich betone dies nur, weil Bancroft[1]) die gleichen Werte für Eisenchlorür, Eisenvitriol und Eisenoxalür gefunden hat, was sicher auf einer Täuschung beruht. Die elektromotorische Kraft ist also hier nicht, wie Bancroft behauptet, unabhängig vom Anion, sondert sie ändert sich je nach dem Sinne, in welchem sich das Verhältnis der beiden das Potential beeinflussenden Ionen verschiebt. Dies zeigt recht deutlich Tabelle 8, wo ich verschiedene Mischungen von $^1/_{10}$-molekular Ferrosulfat und $^1/_{10}$-molekular Ferrichlorid gegen die Normalelektrode gemessen habe. Von einer Gleichheit der Werte der Gleichgewichtskonstanten k ist gar keine Rede. Dieselbe steigt mit zunehmendem Gehalte an Ferrichlorid an ganz im Sinne der für Ferro-, Ferrichlorid- und Ferro-, Ferrisulfatmischungen bestimmten Gleichgewichtskonstanten.

Tabelle 8.

Mischungen von $^1/_{10}$-mol $FeSO_4 + H_2SO_4$ und $^1/_{10}$-mol $FeCl_3$ gemessen gegen die Normalelektrode.

Mischungsverhältnis in %	π gemessen in Volts	A aus π berechnet	$\log k = \frac{A}{0.0575}$	k
90% *Fe i* + 10% *Fe o*	0·491	0·436	7·6	$10^{7.6}$
50 „ + 50 „	0·413	0·413	7·2	$10^{7.2}$
10 „ + 90 „	0·316	0·371	6·5	$10^{6.5}$

[1]) loc. cit.

3. Qualitative elektrometrische Messungen an Mischungen von Chromo-, Chromi- und Mangano-Manganisalzlösungen.

Damit verlasse ich vorläufig die Eisenverbindungen und wende mich jetzt zu Potentialbestimmungen an Gemischen von Chromo- und Chromisalzen und Mangano- und Manganisalzen. Wenn ich beim Messen der vorbeschriebenen Eisenketten, wenn auch nach mancher Mühe, doch stets zu konstanten, quantitativen Resultaten gekommen bin, so kann ich dies leider nicht von Chromo-, Chromisalzen, Mangano- und Manganisalzen sagen.

So zeigten zwei in dieselbe Mischung getauchte Elektroden selbst bei tagelanger Behandlung mit Kohlensäureanhydrid nicht, oder nur vorübergehend, den gleichen Potentialwert; auch ist es mir nicht gelungen, jede Elektrode einzeln zu einem konstanten Endwerte zu bringen. Die Potentialwerte schwankten hin und her, und zwar war sowohl bei Mischungen von Chromo- und Chromisalzen, wie Mangano- und Manganisalzen unverkennbar das Bestreben vorhanden, ein immer grösseres Reduktionspotential zu zeigen. Aus diesem Grunde habe ich mich hier mit qualitativen Potentialmessungen begnügen müssen.

Auf das Verhalten von Chromo-Chromisalzlösungen möchte ich etwas näher eingehen, weil es mir dabei gelungen ist, eine ganz interessante Beobachtung zu machen.

Um Chromosalzlösungen herzustellen, löste ich metallisches Chrom[1]) unter Luftabschluss — es wurde Kohlensäure, die ausser in obenerwähnter Weise noch besonders durch eine vorgelegte Flasche mit Chromosulfat von Sauerstoff befreit wurde, durchgeleitet — in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Die Chromisalzlösungen erhielt ich, indem ich Chromosalzlösungen, deren schön blaue Farbe durch Sauerstoffaufnahme in Grün umgeschlagen war, mit Chlorwasser schwach erwärmte und das freie Chlor durch anhaltendes Durchsaugen von Luft entfernte; auch mit Lösungen von Chromalaun habe ich Versuche angestellt.

Da nach allem, was wir wissen, reinen Chromosalzlösungen eine ziemlich grosse Reduktionskraft zukommt, — die dargestellten Lösungen reduzierten Zinnchlorür zu metallischem Zinn, schieden aus Kupfersulfat Kupferoxydul aus u. s. w. —, so interessierte es mich, das Po-

[1]) Durch die Güte des Herrn Professor Ostwald erhielt ich dieses Metall, welches von Herrn Dr. Goldschmidt (Essen) nach einem eigenen Verfahren dargestellt ist.

tential einer solchen Lösung zu bestimmen. Ich mass ein Potential, welches bei rund — 0·02, also unter dem Potentiale des Wasserstoffs in saurer Lösuug (ca. — 0·27) lag. Auf Zusatz von konzentrierter Fluornatriumlösung stieg es sogar bis — 0·13. Gegen einen Zusatz von Chromichlorid oder Chromalaun blieb das Potential absolut unempfindlich, auch wenn ich Kohlensäuregas durchleitete. Als ich den Versuch in einem durchsichtigen Gefässe wiederholte, bemerkte ich das Aufsteigen von Gasblasen an den Elektroden. Die Gasentwickelung wurde stärker, wenn ich die Flüssigkeit etwas erwärmte, und so konnte ich beträchtliche Mengen des Gases über konzentrierter Natronlauge, welche die Kohlensäure absorbierte, auffangen. Das Gas erwies sich, wie zu erwarten war, als Wasserstoff.

Weil nämlich das Potential einer reinen, sauren Chromosalzlösung über dem Potentiale des Wasserstoffs in saurer Lösung liegt, d. h. weil erstere elektropositiver ist, muss dieselbe das Wasser zersetzen. Indem Chromoionen in Chromiionen übergehen, werden *H*-ionen aus der vorhandenen Säure oder dem Wasser in den unelektrischen, gasförmigen Zustand übergeführt. Die Reaktionsgleichung lautet also:

$$2\,Cr^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} = 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H_2.$$

Es ist dies meines Wissens der zweite Fall, dass eine Lösung, indem sie sich oxydiert, das Wasser zersetzt.

Bekannt war bisher, dass eine bei Eiskälte bereitete Lösung von Kobaltocyankalium $[K_4Co(CN)_6]$ durch Erwärmen unter Luftabschluss in Kobalticyankalium $[K_3Co(CN)_6]$ übergeht, indem sie dabei alkalisch wird und gasförmigen Wasserstoff entwickelt. Dies geschieht nach der Gleichung: $8\,KCN + 2\,Co(CN)_2 + 2\,H_2O = 2\,K_3Co(CN)_6 + 2\,KOH + H_2$ oder nach der Ionentheorie geschrieben: $2\,Co(CN)_6'''' + 2\,H_2O = 2\,Co(CN)_6''' + 2\,OH' + H_2$.

Ich habe den Versuch wiederholt und gefunden, dass ein Erhitzen garnicht erforderlich ist, sondern dass das Hineinbringen einer platinierten Platinelektrode genügt, um sofort die Wasserstoffentwickelung, wenn auch nicht so kräftig, wie bei den Chromosalzen beginnen zu lassen. In gleichem Sinne wie platiniertes Platin, wenn auch in geringerem Masse, wirkten in Chromosalzlösungen blankes Platin, vergoldetes Platin und Quecksilber. An dem letzteren waren stets nur wenige grössere Blasen zu sehen, die sich sehr schwer von demselben lösten.

Offenbar steht die katalytische Beschleunigung des Zersetzungsprozesses durch genannte Metalle mit der grösseren oder geringeren Rauhheit ihrer Oberflächen in engem Zusammenhange. Ob dabei die gelösten Gase eine Rolle spielen, ist zur Zeit noch unbekannt.

Man kann eine solche reine Lösung von Chromosalz als übersättigt in Bezug auf Wasserstoff betrachten; sobald das Platin hineingebracht wird, wird dieser Übersättigungszustand aufgehoben, und die Wasserstoffentwickelung beginnt. In gleichem Sinne verhält sich in Bezug auf Sauerstoff eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd.

Wie gesagt bin ich bei Mischungen von Chromo- und Chromisalzen nicht zu konstanten Werten gelangt, selbst als ich nur wenig Chromo- und sehr viel Chromisalz verwandte. Die Messungen ergaben deutlich ein Ansteigen des Reduktionspotentiales, welches mehr oder minder rasch erfolgte. Auf Zusatz von Chromosalz erhöhte sich dasselbe rasch und bedeutend, und ein Zusatz von Fluornatrium verstärkte das Bestreben noch. Hingegen schien Chromisalz sehr träge in entgegengesetztem Sinne zu wirken. Der Grund dafür kann ein verschiedener sein. Entweder enthält das Chromichlorid und der Chromalaun keine oder nur wenige Chromiionen — von Recoura[1]) und W. R. Withney[2]) sind ja schon solche komplexe Verbindungen entdeckt und untersucht worden —, oder — und dieser letztere Grund scheint mir plausibler — es findet auch in den Chromo-Chromisalzmischungen eine Zersetzung des Wassers statt. Dadurch sammelt sich gasförmiger Wasserstoff an den Platinelektroden; dessen Druck wächst in gleichem Masse, wie seine Konzentration, und dadurch steigt das Potential nach der elektropositiven Seite. Die Flüssigkeit wird natürlich im umgekehrten Sinne immer mehr Oxydationsmittel, wie schon der Farbenumschlag von Blaugrün in ein reines Grün und ferner der immer mehr abnehmende Verbrauch von Kaliumpermanganat beim Titrieren gleicher Mengen zeigte. Der Grund für diese Erscheinung liegt meines Erachtens an der Polarisation des Elektrodenmaterials mit gasförmigem Wasserstoff und an der grösseren Reaktionsgeschwindigkeit des letzteren gegenüber den offenbar sehr trägen Chromisalzen.

Noch weniger erfreulich waren die Resultate bei Potentialbestimmungen an Gemischen von Mangano- und Manganisalzen. Es liegt dies an der grossen Unbeständigkeit der letzteren. Um ein Gemisch von Mangano- und Manganichlorid zu erhalten, löste ich nach Pickering[3]) gemäss der Gleichung: $MnO_2 + MnCl_2 + 4HCl = 2MnCl_3 + 2H_2O$, fein gepulvertes Mangansuperoxyd in einer auf ca. 0° abgekühlten Lö-

[1]) Ann. de chim. et de phys. (4) **7**, 494.
[2]) Diese Zeitschr. **20**, 40.
[3]) Phil. Mag. **33**, 284. — Graham-Otto, **2**, 4a, 517.

sung von überschüssigem Manganchlorür in konzentrierter, wässeriger Salzsäure.

Die entstandene Lösung hatte eine tiefbraune Farbe und trübte sich beim Verdünnen mit Wasser durch Ausscheidung eines wasserhaltigen Mangansuperoxyds. — In der Kälte blieb die Lösung unverändert und zeigte einen eigentümlichen, aber nicht an Chlorgas erinnernden Geruch.

Beim Messen der braunen Lösung gegen die Normalelektrode — natürlich geschah dies auch in der Kälte — fand ich zumeist ein ziemlich hohes Oxydationspotential (— 1·50). Nach und nach sank dasselbe immer mehr, und der Geruch nach Chlor machte sich bemerkbar. Auf Zusatz von Fluornatriumlösung nahm eine solche tiefbraune Lösung eine hellrote Färbung an; beim Erhitzen trat eine braune Fällung auf, welche jedoch beim Erkalten völlig wieder verschwand.

Obwohl infolge der Unbeständigkeit des Manganichlorids bei Gegenwart von platiniertem Platin keine konstanten und übereinstimmenden Potentialwerte zu erreichen waren, so war auch hier zu konstatieren, dass ein Zusatz von Manganichlorid das Oxydationspotential erhöhte, während Manganochlorid, wenn auch weniger energisch, in umgekehrtem Sinne wirkte. Ein Zusatz von Fluornatriumlösung bewirkte ein nur geringes Sinken des Oxydationspotentials.

Aus diesen qualitativen Versuchen geht hervor, dass auch Gemische von Mangano- und Manganisalzen und Chromo- und Chromisalzen dem Gesetze von van't Hoff wenigstens qualitativ folgen, und dass ein Zusatz von Fluorionen, ebenso wie bei Ferro- und Ferrisalzen das Reduktionspotential erhöht.

II. Teil.

Einfluss der Fluorionen auf das Potential von Ferro- und Ferrisalzmischungen.

Nachdem ich im vorstehenden Teile die Änderung des Potentials einer Lösung bei der Verschiebung des Verhältnisses der beiden das Potential bestimmenden Komponenten betrachtet habe, möchte ich mich in diesem Teile mit dem Einflusse der Fluorionen auf das Potential beschäftigen.

Aus praktischen Gründen sollen auch diese Verhältnisse lediglich an Ferro- und Ferrisalzen studiert werden.

Wie aus den Untersuchungen von E. Petersen[1]) hervorgeht, erhält man beim Vermischen äquivalenter Lösungen von neutralem Eisenchlorid und Fluorsilber nach Abzug der Präzipitationswärme des sich ausscheidenden Chlorsilbers eine bedeutende Wärmetönung. Es findet also eine Verletzung des Hessschen Gesetzes der Thermoneutralität statt. Letzteres Gesetz besitzt, abgesehen davon, dass es überhaupt nicht streng gültig ist, verschiedene Ausnahmen. Tritt aber ein solcher Fall ein, so kann man meist schliessen, dass in der Lösung ein Vorgang vor sich geht, der von den bei der Salzbildung allgemein gültigen Gesetzen abweicht.

Mischt man nämlich die Lösungen zweier völlig dissociierten Salze, welche sich gegenseitig nicht ausfällen und miteinander undissociierte oder komplexe Stoffe nicht geben können, so findet keinerlei Wärmetönung statt, und die elektrische Leitfähigkeit der Salzmischung ist gleich der Summe der Leitfähigkeiten der beiden Salzlösungen vor der Vermischung. Es hat dies seinen Grund darin, dass der Zustand der Salzlösungen ungeändert bleibt, indem die Salze vor und nach der Vermischung völlig in ihre Ionen zerfallen bleiben.

Umgekehrt muss man aus dem Auftreten einer Wärmetönung und einer Änderung der Gesamtleitfähigkeit schliessen, dass eine Änderung der Anzahl der Ionen stattgefunden hat.

Dafür, dass bei dem vorgedachten Vorgange thatsächlich Ionen verschwinden, spricht die von Petersen[1]) gemachte Beobachtung, dass sich beim Vermischen von einem Mol Eisenoxydhydrat mit sechs Molen Salzsäure und sechs Molen Fluorwasserstoff in verdünnter wässeriger Lösung $^3/_4$ Eisenfluorid und $^1/_4$ Eisenchlorid bildet, d. h. die Avidität der Flusssäure ist hier scheinbar dem Eisenoxydhydrat gegenüber dreimal so gross, wie die der Salzsäure. Ähnliche Verhältnisse gelten auch für das Chrom- und Manganoxydhydrat.

Während sich sonst zwei Säuren bei der Konkurrenz um die gleiche Base im Verhältnis ihrer Stärke, d. h. ihrer elektrolytischen Dissociation, beteiligen (ein normales Verhalten zeigt die Flusssäure, z. B. gegenüber der Salzsäure bei der Konkurrenz um Natronhydrat, wo sich zwanzigmal mehr Natriumchlorid, wie Natriumfluorid bildet), so tritt hier der umgekehrte Fall ein. Es lässt sich hieraus schliessen, dass Eisen-, Chrom- und Manganfluorid sehr wenig elektrolytisch dissociiert sind. Dies bestätigen die von A. Speranski[2]) auf W. Ostwalds Veranlassung angestellten Messungen an Eisen- und Chromfluorid.

[1]) Neutralisationswärme der Fluoride: Diese Zeitschr. 4, 384.

[2]) Leitfähigkeit und Gefriertemperaturen wässeriger Lösungen einiger Fluorverbindungen: Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 23, 192.

1. Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbestimmungen.

Dass beim Vermischen von Eisenchlorid- mit Fluornatriumlösung thatsächlich Ionen verschwinden, habe ich durch Leitfähigkeitsmessungen bei 25° nach der Methode von Kohlrausch[1]) festgestellt. In Tab. 9 sind die Resultate enthalten.

Tabelle 9.

Messungen der äquivalenten Leitfähigkeit bei 25° äquivalenter Mischungen von Fluornatrium mit Eisenchlorür und Eisenchlorid.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Lit. pro Äq.	$\lambda\ FeCl_2$	$\lambda\ NaFl$	II. + III.	λ für $FeCl_2 + 2\,NaFl$	V. − IV.	Differenz in %
2	73·9	60·8	134·7	116·5	− 18·2	13·5%
4	81·0	68·8	149·8	134·5	− 15·3	10·3
8	86·4	72·3	158·7	144·6	− 14·1	9·0
16	92·5	78·8	171·3	154·5	− 16·8	9·8
32	98·7	82·0	180·7	162·6	− 18·1	10·0
64[2])	107·0	88·1	195·1	168·6	− 26·5	13·0
Lit. pro Äq.	$\lambda\ FeCl_3$	$\lambda\ NaFl$	II. + III.	λ für $FeCl_3 + 3\,NaFl$	V. − IV.	Differenz in %
2	69·7	60·8	130·5	95·0	− 35·0	27·2%
4	85·3	68·8	154·1	102·3	− 51·9	36·6
8	101·7	72·3	174·0	112·6	− 61·4	35·3
16	118·8	78·8	197·6	120·0	− 77·6	39·3
32	138·1	82·0	220·1	129·8	− 90·3	41·0
64	158·7	88·1	246·8	141·3	− 105·5	42·7

Die Rubrik I. enthält die Anzahl Liter, in denen ein Äquivalent der betreffenden Verbindung gelöst ist, II. die äquivalente Leitfähigkeit der betreffenden Eisenlösung, III. desgleichen die der Fluornatriumlösung, IV. die Summe beider, V. die wirklich gemessene Leitfähigkeit, VI. die sich ergebende Differenz (IV—V) und VII. die Differenz in Prozenten ausgedrückt. Ebenso mass ich äquivalente Mischungen von Eisenchlorür- und Fluornatriumlösungen. Die erhaltenen Werte sind nur als angenäherte zu betrachten, weil ich die Verdünnungen durch Wägungen bewerkstelligte, wobei durch den Sauerstoff der Luft leicht eine Oxydation der bei Gegenwart von Fluornatrium sehr empfindlichen Eisenchlorürlösung eintritt. Sämtliche Glasteile des Leitfähigkeitsgefässes waren mit Ozokerit überzogen. — Grössere Verdünnungen wie ein Äquivalent auf 64 Liter konnte ich beim Eisenchlorür nicht messen, weil die Leitfähigkeit nicht konstant blieb, sondern, wahrscheinlich in-

[1]) Siehe W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch S. 273ff.

[2]) Wert unsicher, weil schon Oxydation eingetreten war.

folge von Oxydation sich veränderte. Die Verdünnung 64 Liter der mit Fluornatrium versetzten Eisenchlorürlösung gab auf Zusatz von Ferricyankalium eine sehr ausgeprägte Reaktion auf Ferroionen, während die gleichartige Verdünnung von Ferrichlorid in Gegenwart von Fluornatrium auf Zusatz von Ferrocyankalium nur eine schwache Reaktion auf Ferriionen zeigte. Dieses schon qualitativ bemerkbare Verschwinden von Ferriionen zeigt noch deutlicher die Rubrik VII., wo die Verminderung der Leitfähigkeit in Prozenten ausgedrückt ist. Während dieser Wert beim Eisenchlorür gering ist und bei der Verdünnung ziemlich konstant bleibt, ist er beim Eisenchlorid viel bedeutender und nimmt mit der Verdünnung auch noch zu. Es bedeutet dies, dass Ferrochlorid mit Fluornatrium entweder gar keine oder eine Verbindung eingeht, die beinahe völlig in ihre Bestandteile zerfallen ist. Hingegen ist die Verbindung des Ferrichlorids mit Fluornatrium nur wenig dissociiert. Aus diesem Verhalten erklärt sich die Änderung des Potentials einer Ferro-Ferrichloridmischung auf Zusatz von Fluornatrium. Das Konzentrationsverhältnis der Ferriionen zu den Ferroionen wird zu Gunsten der Ferroionen verschoben, und dadurch steigt das Reduktionspotential.

Ein gleiches Bild wie die Leitfähigkeitsmessungen zeigen die Gefrierpunktserniedrigungen von äquivalenten Gemischen von Eisenchlorür und Eisenchlorid mit Fluornatrium. Die Messungen wurden mit Hilfe des Beckmannschen Apparates (Hand- und Hilfsbuch von W. Ostwald, S. 215) ausgeführt. Die Tabelle 10 enthält I. die Anzahl Liter, in der ein Formelgewicht der betreffenden Verbindung gelöst ist, II. die gemessene Gefrierpunktserniedrigung, III. den Mittelwert der Summe der aus Tabelle 11 berechneten Gefrierpunktserniedrigungen der Komponenten bei der betreffenden Verdünnung, IV. die Differenz beider Werte (III—II) und V. die Differenz in Prozenten ausgedrückt. Der Wert der Verdünnung 32 Liter der Mischung von Eisenchlorür und Fluornatrium ist wieder unsicher, weil Oxydation eingetreten war.

In Tabelle 11 habe ich einige Molekulargewichtsbestimmungen zusammengestellt, die ich an Fluornatrium, Eisenchlorid, Eisenchlorür und Eisenfluorid ausgeführt habe. Das Fluornatrium war sowohl durch Sättigen von Natriumkarbonatlösung, wie von aus metallischem Natrium bereiteter Natronlauge mit reiner Flusssäure bereitet, geglüht und reagierte neutral; Eisenchlorid und Eisenchlorürlösung waren in schon erwähnter Weise hergestellt und reagierten schwach sauer. Das Eisenfluorid wurde nach Scheurer-Kestner[1]) erhalten, indem ich reinen

[1]) Ann. de chim. et de phys. (3) **68**, 472.

Tabelle 10.

Gefrierpunktserniedrigungen durch äquivalente Mischungen von $FeCl_3$, $FeCl_2$ mit $NaFl$.

I. Liter pro Formelgewicht	II. Δ gef.	III. Δ ber.	IV. III.—II.	V. Diff. in %	
8	1·380°	1·560°	0·180°	11·5%	$FeCl_2.2NaFl$
16	0·720	0·783	0·053	8·0	
32[1])	0·360	0·404	0·044	11·0	
8	1·045°	1·389°	0·344°	24·8%	$FeCl_3\,3NaFl$
16	0·550	0·713	0·163	22·8	
32	0·290	0·375	0·085	22·7	

Tabelle 11.

Molekulargewichtsbestimmungen mittels der Beckmannschen Gefriermethode von $NaFl$, $FeCl_3$, $FeCl_2$ und $FeFl_3$.

Äq. pro Liter	s	L	Δ		M	α	
1/2	0·422 g	19·58 g	1·719°		23·7	0·82	$NaFl$ theor. Molekulargewicht 42·2
1/4	0·211	19·79	0·880		22·9	0·86	
1/6	—	—	0·590		—	0·87	
1/8	0·106	19·89	0·450		22·4	0·90	
1/12	—	—	0·305		—	0·93	
1/16	—	—	0·230		—	0·95	
1/24	—	—	0·158		—	1·00	
1/1	1·082	18·90	2·170	2·210[2])	49·4	0·82	$FeCl_3$ theor. Molekulargewicht 162·4
1/2	0·541	19·46	1·022	1·040	49·9	0·76	
1/4	0·270	19·73	0·508	0·510	50·8	0·74	
1/8	0·135	19·86	0·263	0·262	48·8	0·80	
1/16	0·068	19·93	0·145	—	43·7	0·84	
1/2	0·635	19·37	1·350	1·360[2])	45·7	0·93	$FeCl_2$ theor. Molekulargewicht 126·9
1/4	0·317	19·68	0·670	0·690	44·8	0·95	
1/8	0·159	19·84	0·330	0·335	45·5	0·91	
1/16	0·079	19·82	0·170	0·177	43·1	0·98	
1/2	0·378	19·62	0·308		118·2	—	$FeFl_3$ th. Mlkg. 113.
1/4	0·189	19·81	0·160		112·7	—	

Eisendraht in reiner Flusssäure löste, filtrierte und die grünlich gelbe Lösung von Ferrofluorid — sie enthielt schon bedeutende Mengen Eisenoxydsalz — bei Gegenwart überschüssiger Flusssäure mit Sal-

[1]) Wert unsicher, weil Oxydation der Lösung eingetreten war.

[2]) Die verschiedenen Werte rühren von einer Verschiedenartigkeit der betreffenden Eisenlösungen her, die einem mehr oder minder grossen Gehalt an freier Salzsäure zuzuschreiben ist.

petersäure oxydierte. Beim Eindampfen der farblosen Lösung schied sich ein rötliches Salz ab, welches durch Auswaschen mit kaltem Wasser von Salpetersäure und überschüssiger Flusssäure befreit wurde. Da sich schliesslich eine Zersetzung des Salzes durch die Elemente des Wassers durch Bräunung (Hydrolyse) bemerkbar machte, so wurden dem Waschwasser einige Tropfen Flusssäure hinzugefügt. Das Salz reagierte schwach sauer. Die Analyse ergab: 33·5 % Eisen, 34·0 % Fluor und 32·1 % Wasser; es entsprach demgemäss der Formel: $FeFl_3 + 3H_2O$, welche 33·5 % Eisen, 34·3 % Fluor und 32·3 % Wasser fordert. Die Lösung erfolgte durch Schütteln des fein gepulverten Salzes in einer Platinflasche mit kaltem destillierten Wasser; ein Erwärmen ist zu vermeiden, weil sonst eine Zersetzung durch Hydrolyse eintritt, die allerdings beim Erkalten wieder verschwindet.

In Tabelle 11 enthält die Kolonne Äquiv. den Gehalt der Lösung in Äquivalenten (pro Formelgewicht) im Liter, s ist die Menge des gelösten Körpers in Grammen, L das Gewicht der Lösungsmittels in Grammen, Δ die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung, M das nach der Formel $M = K\frac{s}{\Delta L}$ berechnete Molekulargewicht und K die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von Wasser, welche den Wert von 1890 hat. α ist der Dissociationsgrad berechnet nach der Formel $\frac{t - t_0}{(n-1)t_0}$, worin t die gefundene, t_0 die theoretische Gefrierpunktserniedrigung (1·89° für ein Mol) und n die Anzahl der Ionen bedeutet, in welche sich der Elektrolyt spalten kann. Die Berechnung des Dissociationsgrades ist unter der Voraussetzung geschehen, dass die mehr als binären Elektrolyte wirklich völlig in ihre Ionen zerfallen, und dass keine stufenweise Dissociation eintritt. Berechnet man den Dissociationsgrad dieser Lösungen aus der äquivalenten Leitfähigkeit (Tabelle 9) bei der betreffenden Verdünnung nach der Formel $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, indem man die äquivalente Wanderungsgeschwindigkeit des Ferriions gleich der des Chromiions gleich 61 [1]) setzt, und indem man den Endwert der äquivalenten Leitfähigkeit des Eisenchlorürs gleich der des ihm chemisch verwandten Nickelchlorürs gleich 120 [2]) annimmt, so erhält man sowohl für das Eisenchlorür, wie für das Eisenchlorid kleinere Werte des Dissociationsgrades. Er beträgt für Eisenchlorür $\lambda_{2\,\text{Liter}}$ 0·61, λ_4 0·67, λ_8 0·72, λ_{16} 0·77 und λ_{32} 0·82 und für das Eisenchorid λ_2 0·52, λ_4 0·63, λ_8 0·72 und λ_{16} 0·84.

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 191.
[2]) Diese Zeitschr. **16**, 463.

Es nimmt dies schliesslich kein Wunder, weil bei dieser Berechnung einige Annahmen gemacht sind, die gar nicht zuzutreffen brauchen. Unaufgeklärt bleibt jedoch, dass der aus der Leitfähigkeit (Tabelle 13) berechnete Dissociationsgrad der Fluornatriumlösungen ebenfalls bedeutend kleiner ausfällt, wie der aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnete. Als Endwert der äquivalenten Leitfähigkeit (λ_∞) wurde für Fluornatrium 100 angenommen, und so ergiebt sich für λ_2 der Dissociationsgrad 0·64, λ_4 0·71, λ_8 0·77, λ_{16} 0·82, λ_{32} 0·85 und λ_{64} 0·88.

Tabelle 12 enthält ausser der spezifischen Leitfähigkeit von Fluornatrium, ausgedrückt in reziproken Siemenseinheiten, noch diejenige des Ferrifluorids. Die Zahlen sind der Mittelwert aus mehreren, sehr gut übereinstimmenden Messungen; ausserdem weicht diejenige des Ferrifluorids nur wenig von der von Speranski[1]) angegebenen ab. Die kleine Verschiedenheit ist wohl darauf zurückzuführen, dass letzterer das Ferrifluorid geschmolzen hat, was ich nicht für ratsam hielt. Bei der Verdünnung ein Mol Ferrifluorid auf 96 Liter ist die Leitfähigkeit nicht mehr konstant, sondern steigt langsam, bei grösseren Verdünnungen schneller an. Es tritt hier, wie beim Eisenchlorid Hydrolyse ein.

Tabelle 12.

Leitfähigkeitsmessungen an Fluornatrium und Eisenchlorid bei 25°, ausgedrückt in reziproken Siemenseinheiten.

Liter pro Mol	*NaFl*	*$FeFl_3$*
2	31·90.10−3	—
3	22·69 „	—
4	17·80 „	—
6	12·37 „	1·565.10−3
8	9·603 „	—
12	6·637 „	0·925 „
16	5·102 „	—
24	3·513 „	0·563 „
32	2·670 „	—
48	1·826 „	0·359 „
64	1·380 „	—
96	0·943 „	0·237 „

2. Potentialmessungen an Gemischen von Ferro- und Ferrichloridlösungen auf Zusatz von Fluornatrium oder Flusssäure.

Nach diesen Betrachtungen wende ich mich wieder zu den Potentialmessungen an Gemischen von Eisenchlorür und Eisenchlorid und der

[1]) l. c.

Änderung des Potentials auf Zusatz von Fluornatriumlösung, bez. freier Flusssäure.

Die erhaltenen Resultate zeigt zunächst Tabelle 13, wo ich Eisenlösungen von gleicher Zusammensetzung, wie in Tabelle 1 verwandte. Die Messungen erfolgten wieder gegen die Normalelektrode, und zwar ging der Strom zumeist von der letzteren aus zur Eisen-Fluornatriummischung; in den Fällen, wo das Umgekehrte der Fall ist, trägt die betreffende Zahl ein Anmerkungszeichen und ist ausserdem in Kolonne V mit einem Minuszeichen versehen. Diese Werte sind gleichzeitig noch dadurch charakterisiert (natürlich ganz zufälligerweise), dass sich eine mehr oder minder starke weisse Trübung bemerkbar machte, die von der Abscheidung eines weissen Salzes herrührte. Von dem letzteren soll noch weiterhin die Rede sein.

Tabelle 13.

Messungen der elektromotorischen Kraft von Ketten, bestehend aus der Normalelektrode einerseits und Ferro-Ferrichloridmischungen (wie Tabelle 1), welche mit *NaFl* oder *HFl* versetzt worden, andererseits.

	I.		II.	III.		IV.		V.	VI.
10 ccm	*Fe o*	+ 10 ccm	*Fe i* :	0·431	— 0·991	+ 10 ccm	$^3/_{10}$-mol. *NaFl* :	0·236	— 0·796
„	+	„	„	„	„	+ 20	„ „	0·025	— 0·585
„	+	„	„	„	„	+ 25[1])	„ „	— 0·039	— 0·521
„	+	„	„	„	„	+ 30[1])	„ „	— 0·079	— 0·481
„	+	„	0·430	— 0·990	+ 10	„	*HFl* :	0·289	— 0·849
„	+	„	„	„	+ 20	„	„ :	0·233	— 0·793
18 „	+	2 „	0·372	— 0·932	+ 2	„	*NaFl* :	0·276	— 0·836
„	+	„	„	„	+ 4	„	„ :	0·215	— 0·775
„	+	„	„	„	+ 6	„	„ :	0·156	— 0·716
„	+	„	„	„	+ 2	„	*HFl* :	0·294	— 0·854
„	+	„	„	„	+ 4	„	„ :	0·233	— 0·793
2 „	+ 18	„	0·484	— 1·044	+ 18	„	*NaFl* :	0·216	— 0·776

Die Tabelle enthält I. die Menge des Ferri- und Ferrochlorids in ccm ausgedrückt, II. die gegen die Normalelektrode gemessene elektromotorische Kraft in Volts, III. das Potential bezogen auf die Normalelektrode, IV. die Menge der hinzugesetzten $^3/_{10}$-molekularen Fluornatriumlösung oder Flusssäure in ccm, V. die gegen die Normalelektrode nach Fluorzusatz gemessene elektromotorische Kraft und VI. das Potential dieser Lösung bezogen auf die Normalelektrode. Die gegebenen

[1]) Strom geht von der Eisenlösung zur N. E, sonst stets umgekehrt. Gleichzeitig Trübung durch Ausscheidung eines weissen Salzes.

Zahlen sind der Mittelwert mehrerer (meist 3) auf $\pm$ 0·003 Volt übereinstimmenden Messungen. Genauere Zahlen konnte ich im empfindlichen Gebiete nicht erhalten.

Betrachtet man die Zahlen, so fällt zunächst auf, dass die Werte gleicher Konzentrationsverhältnisse für Fluornatrium und Fluorwasserstoffsäure nicht übereinstimmen, sondern dass die Fluornatriumlösung stets eine grössere Erhöhung des Reduktionspotentiales bewirkt, als die Flusssäure von gleicher absoluter Konzentration. Die Gründe hierfür können zweierlei Art sein. Zunächst wissen wir aus Leitfähigkeitsmessungen, dass Fluornatrium in dieser Verdünnung bedeutend weitgehender dissociiert ist, wie die als schwache Säure bekannte Flusssäure. Ersteres enthält demgemäss weit mehr Fluorionen, wie die letztere, und so wird sich mehr Ferrifluorid bilden können, und demgemäss wird das Reduktionspotential in höherem Masse steigen. Andererseits kann die geringere Wirkung der Flusssäure daran liegen, dass sie zwar wenig, aber doch eine gewisse Anzahl *H*-ionen enthält, welche das Bestreben haben, die gebildete, wenig dissociierte Verbindung wieder in ihre Ionen zu spalten.

Diese Wirkung der Wasserstoffionen zeigen recht deutlich die Resultate der Tabelle 14, wo ich sonst gleichartig verfahren bin, und nur eine Eisenchloridlösung verwendet habe, die analog der in Tabelle 2 angegebenen, ebensoviel freie Chlorwasserstoffsäure enthielt, wie die Eisenchlorürlösung. Die Potentiale sind stets elektronegativer, wie die entsprechenden in Tabelle 13; nur in dem Falle, wo ich nur wenig neutrales Ferrichlorid in der Mischung hatte, ähneln sie denselben. Deutlich aber ersieht man aus beiden Tabellen den Einfluss der chemischen Massenwirkung. Je mehr ich Fluorionen hinzubringe, um so mehr verschwinden Ferriionen, und um so mehr steigt das Reduktionspotential,

Tabelle 14.

Messungen der elektromotorischen Kraft von Ketten, bestehend aus der Normalelektrode einerseits und Ferro-Ferrichloridmischungen (wie Tabelle 2), welche mit *NaFl* versetzt waren, andererseits.

	I.			II.	III.		IV.		V.	VI.
10 ccm	*Fe o*	+ 10 ccm	*Fe i*	: 0·428	— 0·988	+ 10 ccm	$^3/_{10}$-mol.	*NaFl*	: 0·270	—0·830
„	+	„		: „	„	+ 20	„	„	: 0·073	—0·633
18 „	+ 2	„		: 0·372	— 0·932	+ 2	„	„	: 0·286	—0·846
„	+	„		: „	„	+ 4	„	„	: 0·241	—0·801
„	+	„		: „	„	+ 6	„	„	: 0·184	—0·744
2 „	+ 18	„		: 0·485	— 1·045	+ 18	„	„	: 0·297	—0·857
„	+	„		: „	„	+ 36	„	„	: 0·062	—0·622

obwohl — wie früher gezeigt wurde, man vergleiche besonders Tab. 6 — jede Verdünnung mit Wasser ein Fallen des Reduktionspotentials oder Steigen des Oxydationspotentials zur Folge hat.

Die in Tabelle 13 mit einem Anmerkungszeichen bezeichneten Zahlen haben aus mancherlei Gründen ein besonderes Interesse.

Zunächst ergiebt sich aus den Werten, dass, wenn man eine Mischung von 10 ccm $^1/_{10}$-molekular Eisenchlorür in $^1/_{10}$-norm. Salzsäure und 10 ccm $^1/_{10}$-molekular Eisenchlorid mit ca. 22 ccm einer $^3/_{10}$-molekular Fluornatriumlösung vermischt und diese Lösung gegen die Normalelektrode misst, man dann ungefähr die elektromorische Kraft Null erhalten würde.

Es bedeutet dies, wie schon früher auseinandergesetzt wurde, dass durch den Zusatz von Fluornatriumlösung zur Ferro-Ferrisalzmischung das Konzentrationsverhältnis der Ferriionen zu den Ferroionen, welches ursprünglich gleich 1 war, so verschoben worden ist, dass die Konzentration der Ferroionen jetzt ungefähr $10^{7.5}$ mal grösser ist, als die der Ferriionen.

Fernerhin aber erregte die Ausscheidung eines weissen Salzes beim weiteren Zusatz von Fluornatriumlösung meine Aufmerksamkeit; dabei stieg das Reduktionspotential immer mehr, und schliesslich konnte ich Potentiale, die um rund — 0·2 lagen, beobachten. Eine Ausscheidung von Wasserstoff durch Zersetzung des Wassers konnte ich allerdings trotz aller dahin gerichteten Bemühung nicht konstatieren.

Eine qualitative Analyse des ausgeschiedenen Salzes ergab nach dem Auswaschen und Lösen in Wasser, welches mit Hilfe von etwas Salzsäure geschah, dass dasselbe Eisenoxyd, Fluor und ausserdem Natrium enthielt, also nicht nur Ferrifluorid sein konnte. Eisenoxydul und Chlor waren nicht nachweisbar. Ich stellte mir grössere Mengen des Präparates her, indem ich einerseits Eisenchlorid-, andererseits Eisenfluoridlösung mit Natriumfluoridlösung, sämtlich kalt gesättigt, fällte, den feinkörnigen Niederschlag gut absitzen liess und ihn schliesslich mit kaltem destillierten Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion auswusch. Zum Schlusse musste ich dem Waschwasser etwas Flusssäure zusetzen, wodurch die eintretende schwache Bräunung des Präparates wieder aufgehoben wurde. Beide Darstellungsmethoden führten zu dem gleichen Präparate.

Die Analyse ergab: 22·4 — 22·6 % Eisen (bestimmt durch Titration mit Kaliumpermanganat nach kräftiger Reduktion mit eisenfreiem Zink und nicht zu wenig Schwefelsäure), 27·2 — 27·4 % Natrium (als Natriumsulfat gewogen), 45·6 — 45·8 % Fluor (als Calciumfluorid bestimmt) und

schliesslich 3·5 — 3·7 % Wasser. Das Salz würde demgemäss die Formel: $FeFl_3 . 3NaFl + {}^1/_2 H_2O$ haben, welcher 22·5 % Eisen, 27·7 % Natrium, 46·1 % Fluor und 3·6 % Wasser entsprechen.

Schon die schwache Reaktion der wässerigen Lösung des Salzes auf Ferriionen mittels Ferrocyankalium lässt darauf schliessen, dass diese Verbindung, ebenso wie die schon von Berzelius[1]) dargestellten Verbindungen: $4KFl.Fe_2Fl_6 + H_2O$, $6KFl.Fe_2Fl_6$ und $4NaFl.Fe_2Fl_6 + H_2O$, kein Doppelsalz im wahren Sinne des Wortes, sondern das Natriumsalz einer Ferrifluorwasserstoffsäure von der Formel: $Na_3FeFl_6 + {}^1/_2 H_2O$, also eine komplexe Verbindung ist. Der Unterschied zwischen Doppelsalzen und komplexen Verbindungen besteht darin, dass erstere in Lösung zerlegt, letztere unzerlegt sind. Die Lösungen komplexer Verbindungen geben keine Reaktion auf die im Komplexe befindlichen Bestandteile.

Zwischen diesen zwei idealen Grenzfällen stehen nun eine Menge von Verbindungen, die, obwohl komplex, doch teilweise wieder zerfallen sind und demgemäss die betreffenden Ionenreaktionen, wenn auch in schwächerem Masse, geben. Zu dieser Kategorie gehört auch die vorstehende Verbindung.

Die Entscheidung darüber, dass wirklich eine komplexe Verbindung vorliegt, kann lediglich durch Überführungsversuche nach Hittorf[2]) geschehen. Ist das Eisen als Kation vorhanden (die Verbindung also ein Doppelsalz), so muss sich nach beendeter Elektrolyse an der Kathode ein Plus, an der Anode ein Minus von Eisen finden, und bei einer komplexen Verbindung ist es umgekehrt.

3. Beweis durch Überführungsversuche, dass die Verbindung $Na_3FeFl_6 + {}^1/_2 H_2O$ eine komplexe, also das Natriumsalz einer Ferrifluorwasserstoffsäure ist.

Die Überführungsversuche ergaben, dass die Verbindung thatsächlich eine komplexe ist.

Die Versuchsanordnung war die denkbar einfachste. Sie sei im folgenden kurz beschrieben.

Ein ca. 24 cm hohes und 3 cm weites **U**-Rohr wurde mit der durch Schütteln in einer Platinflasche kalt bewirkten Lösung des Salzes beinahe gefüllt. In jeden Schenkel tauchte ein ca. 14 cm hohes und 2 cm

[1]) Pogg. Ann. 4, 129.

[2]) Über die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse: Pogg. Ann. 89 ff. — Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, 21 und 23.

weites, abgebrochenes Reagensglas, welches unten mit dünnem Pergamentpapier verbunden war und oben eine mittels eines Ebonitdeckels befestigte Platinelektrode trug. Der Ebonitdeckel war durchlöchert, um das Entweichen der sich entwickelnden Gase zu ermöglichen. Die Reagensgläser wurden durch übergeschobene Gummiringe und Klemmen in der gewünschten Lage gehalten. Die Höhe der Flüssigkeitssäule in den Reagenscylindern und im U-Rohr war die gleiche. Auf der Kathodenseite war ca. 5 cm unterhalb des Endes des Cylinders und in der gleichen Entfernung davon nochmals je ein Wattepfropf eingeschoben, um das Herabfallen von unlöslichen Eisenverbindungen zu verhindern, welche eine Störung des Versuchs verursachen würde. Nach Anlegung der Drahtverbindungen an die Leitung der städtischen Elektrizitätszentrale, deren Spannung 110 Volt beträgt, wurde die Elektrolyse begonnen und der Versuch ruhig sich selbst überlassen. Nach ungefähr 2—2½ Stunden wurde die Elektrolyse, die mit einer Stromstärke von ungefähr 0·06 Ampère vorgenommen wurde, unterbrochen, beide Reagensgläser gleichzeitig aus den Schenkeln des U-Rohres herausgenommen und in bereitstehende trockene Bechergläser gestellt.

Von der Anodenflüssigkeit wurden nach dem Durchmischen direkt 20 ccm genommen, mit Zink und Schwefelsäure in der Wärme reduziert und mit Kaliumpermanganatlösung titriert.

Der von allem Beirat befreite Cylinder mit der Kathode wurde in einem tarierten Becherglase gewogen, die ausgeschiedenen Eisenverbindungen, wie Eisenoxydhydrat, Eisenoxydulhydrat u. s. w., sowie das metallische Eisen in Schwefelsäure gelöst, sämtliche Apparatenteile mit destilliertem Wasser gut nachgewaschen und schliesslich die Lösung wie oben reduziert und titriert. Durch Zurückwägen der getrockneten Kathode und des Cylinders erfährt man nach Abzug der Tara des Becherglases das Gewicht der analysierten Flüssigkeit.

In den nachfolgenden Angaben sind die thatsächlich verbrauchten ccm Permanganatlösung auf 20 g umgerechnet worden, um einen direkten Vergleich der Konzentrationsänderung des Eisens an der Kathode und Anode vor und nach der Elektrolyse zu ermöglichen.

Entscheidend ist ja hauptsächlich die Zu- oder Abnahme des Eisens an der Anode, weil hier die Flüssigkeit klar bleibt und deshalb gleiche Volumina, wie vor der Elektrolyse, entnommen werden können. Zur Ermittelung des Eisengehalts der benutzten Lösung wurden vor der Elektrolyse jedesmal 20 ccm nach der Reduktion mit Kaliumpermanganat titriert, und darauf beziehen sich die in Tab. 15, Rubr. III, angegebenen ccm Kaliumpermanganat. Da der Titer der letzteren nicht immer der gleiche

war, so ist er in mg Eisen pro 1 ccm in Klammer angegeben; Rubrik IV enthält den Permanganatverbrauch für 20 ccm Anoden- und V den für 20 g Kathodenflüssigkeit nach der Elektrolyse. Ausserdem ist die Dauer des Versuchs und die dabei herrschende Stromstärke, welche langsam anstieg, angegeben. Die Spannung betrug stets ungefähr 110 Volt. Die drei angegebenen Versuche sind aus einer Reihe anderer herausgegriffen, welche ausnahmslos in gleichem Sinne verliefen. Stets fand ich nach der Elektrolyse eine Zunahme des Eisens an der Anode und eine Abnahme desselben an der Kathode. Das Eisen ist also in der Hauptsache nicht als Kation, snndern als Bestandteil des dreiwertigen komplexen Anions $FeFl_6'''$ vorhanden. Die Verbindung $FeFl_3 . 3NaFl + {}^1/_2 H_2O$ ist also als das Natriumsalz der dreibasischen Ferrifluorwasserstoffsäure aufzufassen.

Tabelle 15.

Überführungsbestimmungen (nach Hittorf) des Eisens im Na_3FeFl_6 und $Fe(SO_4)_{3/2}$.

	I.	II.	III.		IV. Anode	V. Kathode
		Ampère	ccm $KMnO_4$	mg Fe	ccm $KMnO_4$	cm $KMnO_4$
1. Na_3FeFl_6	$2^1/_2$	0·055—0·070	14·5	(0·907)	15·7	13·0
2. „	„	0·040—0·050	15·3	(„)	16·4	12·7
3. „	$2^1/_4$	0·040—0·080	16·7	(0·730)	17·9	13·1
4. $Fe(SO_4)_{3/2}$	2	0·040—0·080	30·4	(0·874)	19·7	38·2

Dass der vorbeschriebene einfache Apparat zum qualitativen Studium der Überführung des Eisens wirklich den gestellten Anforderungen entspricht, habe ich durch einen analogen Versuch mit Ferrisulfatlösung erwiesen. Das Ergebnis ist gleichfalls in Tabelle 15 enthalten und bedarf keiner weiteren Erklärung.

4. Bemühungen, die chemische Konstitution der in Lösung befindlichen komplexen Verbindung(en) festzustellen.

Mit den vorstehenden Erörterungen ist aber lediglich bewiesen, dass das beim Versetzen von Ferrichlorid-, resp. Ferrifluoridlösung mit Natriumfluoridlösung, eventuell bei Gegenwart von Ferrochlorid, sich abscheidende weisse Salz von der Zusammensetzung $Na_3FeFl_6 + {}^1/_2 H_2O$ eine komplexe Verbindung ist.

Ob gerade diese Verbindung in den Lösungen existiert und die Ursache des Verschwindens der Ferriionen und des ihm entsprechenden Ansteigens des Reduktionspotentials ist, kann deshalb noch nicht behauptet werden, wenn gleich diese Annahme sehr wahrscheinlich ist.

Es können in der Lösung gerade so gut wenig dissociiertes Ferrifluorid, wie die Verbindungen $NaFeFl_4$, Na_2FeFl_5, wovon letztere als Doppelsalz $4NaFl.Fe_2Fl_6 + H_2O$ seit Berzelius[1]) schon bekannt ist, u. s. w. nebeneinander existieren und werden es in Wirklichkeit auch.

Meine Bemühungen, mit Hilfe der modernen Methoden der physikalischen Chemie die Existenz der einen oder der anderen der vorgenannten Verbindungen in Lösung nachzuweisen, sind nicht von Erfolg gekrönt gewesen.

Wenn ich noch einige dieser Zahlen bringe, so geschieht es, weil sich gewisse Schlüsse aus ihnen ziehen lassen, und weil mich diese erst dazu geführt haben, den Grund der bedeutenden Potentialänderung eines Ferro- und Ferrichloridgemisches auf Zusatz von Fluornatrium in der Bildung einer komplexen Verbindung in Lösung zu suchen, während ich vorher dies dem Entstehen von undissociiertem Ferrifluorid zuschrieb.

Als ich die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch eine Mischung gleicher Volumina $^1/_6$-molekular Eisenfluorid und $^1/_6$-molekular Fluornatrium mass, so erhielt ich $-0{\cdot}353°$. Aus den in Tabelle 11 gegebenen Werten berechnet sich $-0{\cdot}465°$; es verschwinden auch hier noch eine bedeutende Menge, ca. 24 %, selbständiger Molekeln. Da die Gefrierpunktserniedrigungsmethode nicht weiter anwendbar war, weil die Depressionen zu klein waren, oder bei Erhöhung der Konzentration Ausscheidungen fester Salze eintraten, so wandte ich mich den Leitfähigkeitsmessungen zu. Hier tritt jedoch der Übelstand ein, dass die Leitfähigkeit des Ferrifluorids bei grösseren Verdünnungen, wie ein Mol in 96 Litern, nicht mehr konstant bleibt.

In Tabelle 16 habe ich einige Messungen der spezifischen Leitfähigkeit an Gemischen von Ferrifluorid- und Fluornatriumlösungen zusammengestellt. v stellt wieder die Anzahl Liter dar, in denen ein Mol der betreffenden (angenommenen) Verbindung gelöst ist, „l gemessen" die gemessene spezifische Leitfähigkeit, „l berechnet", die aus den Daten der Tabelle 12 berechnete spezifische Leitfähigkeit; ferner ist gegeben die Differenz $l_{\text{berechnet}} - l_{\text{gefunden}}$ und schliesslich diese Differenz in Prozenten ausgedrückt.

Die Verbindung Na_2FeFl_5 konnte ich erst gelöst in 48 Litern und Na_3FeFl_6 in 96 Litern erhalten, weil sich beim Mischen konzentrierterer Lösungen Ausscheidungen weisser Salze zeigten.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass in Gemischen von Ferrifluorid und Fluornatrium die Leitfähigkeit auch bei grösseren Verdünnungen wie 96 Liter sehr konstant ist, während dies beim Ferri-

[1]) loc. cit.

Tabelle 16.

Spezifische Leitfähigkeit (l) bei 25°, ausgedrückt in reziproken Siemenseinheiten, an Gemischen von Eisenfluorid- und Fluornatriumlösungen.

v	$l_{gemessen}$	$l_{berechnet}$	$l_{ber.} - l_{gemessen}$	Differenz in %
1. $^1/_6$-mol. $FeFl_3$ und $^1/_6$-mol. $NaFl$ zu gleichen Volumteilen gemischt, also $NaFeFl_4$ gelöst in 12 l.				
12	5·483.10^{-3}	7·562.10^{-3}	2·079.10^{-3}	27·5
24	3·134	4·076	0·942	23·1
48	1·749	2·185	0·436	20·0
96	0·970	1·180	0·210	17·8
2. $^1/_6$-mol. $FeFl_3$ und $^1/_3$-mol. $NaFl$ zu gleichen Volumteilen gemischt, also Na_2FeFl_5 gelöst in 12 l.				
48	3·298.10^{-3}	3·872.10^{-3}	0·574.10^{-3}	14·8
96	1·774	2·063	0·289	14·0
192	0·962	?	?	?
3. $^1/_6$-mol. $FeFl_3$ und $^1/_2$-mol. $NaFl$ zu gleichen Volumteilen gemischt, also Na_3FeFl_6 gelöst in 12 l.				
96	2·587.10^{-3}	2·907.10^{-3}	0·320.10^{-3}	11·0
192	1·385	?	?	?

fluorid allein nicht zutrifft. Aus dem letzteren Grunde habe ich auch keine Messungen von Gemischen beider in grösseren Verdünnungen gemacht, weil mir ja der Wert einer Komponente (des Ferrifluorids) unbekannt, und so keine Berechnung möglich ist.

Das Ergebnis ist das gleiche, wie bei der Gefrierpunktserniedrigung; es verschwinden Ionen, und zwar um so mehr, je konzentrierter die Lösungen sind. Es bedeutet dies, dass beim Verdünnen die betreffenden Verbindungen wieder in die Komponenten zerfallen.

Schlüsse auf die Existenz der einen oder der anderen angedeuteten Verbindungen lassen sich aus diesen Zahlen ebenso wenig ziehen, wie aus denen der Tabelle 17. Hier habe ich im Gegensatz zum bisherigen Vorgehen die Konzentration des Fluornatriums konstant gehalten und die des Ferrifluorids verändert. Es fällt sofort auf, dass die Leitfähigkeit der Mischung fast nie diejenige der Fluornatriumlösung (entnommen aus Tabelle 12) bei der betreffenden Verdünnung übersteigt. Der eine Wert, wo das Umgekehrte geschieht, ist wahrscheinlich ein Versehen

Interessant ist ferner das Resultat, dass die spezifische Leitfähigkeit der Mischung steigt mit abnehmendem Gehalte an gelöstem Ferrifluorid bei gleichem Volumen. Es lässt sich dieses abnorme Verhalten nur durch die Annahme einer komplexen Verbindung in der Lösung erklären; das Ansteigen der Leitfähigkeit bei Lösungen geringerer ab-

Tabelle 17.

Messungen der spezifischen Leitfähigkeit an Gemischen von Fluornatrium- und Eisenfluoridlösungen (beide in gleichen Volumverhältnissen).

$^1/_6$ -mol.	*NaFl*	+ $^1/_6$ -mol.	*FeFl*$_3$	(klar!)	5·550.10^{-3}
„		+ $^1/_{12}$	„	(trübe)	6·03 „
„		+ $^1/_{24}$	„	(„)	6·39 „
„		+ $^1/_{48}$	„	(klar)	6·740 „
„		+ $^1/_{96}$	„	(klar, später trübe)	6·770 „
$^1/_{12}$	„				**6·637** „
$^1/_{12}$-mol.	*NaFl*	+ $^1/_6$ -mol.	*FeFl*$_3$	klar	3·128 „
„		+ $^1/_{12}$	„	„	3·157 „
„		+ $^1/_{24}$	„	„	3·308 „
„		+ $^1/_{48}$	„	„	3·410 „
$^1/_{24}$	„				**3·513** „
$^1/_{24}$-mol.	*NaFl*	+ $^1/_6$ -mol.	*FeFl*$_3$	klar	2·032 „
„		+ $^1/_{12}$	„	„	1·766 „
„		+ $^1/_{24}$	„	„	1·741 „
„		+ $^1/_{48}$	„	klar, später trübe	1·765 „
$^1/_{48}$	„				**1·826** „

soluter Konzentration würde also einem Zerfall der Verbindung in die Komponenten entsprechen. Die Deutung für die Erscheinung, dass eine Mischung gleicher Volumina $^1/_6$-molekular Natriumfluorid- und $^1/_6$-molekular Ferrifluoridlösung stets klar bleibt, selbst bei Änderung der Reihenfolge der Mischung, während bei Verwendung von verdünnteren Ferrifluoridlösungen regelmässig und sofort eine Trübung durch sich ausscheidende Salze eintritt, kann ich jedoch nicht geben, ich müsste denn den Grund in einer Übersättigungserscheinung suchen. Die Aufklärung aller Verhältnisse würde eine besondere Untersuchung, vielleicht mit Benutzung der Phasenregel[1]), nötig machen, wozu mir die Zeit mangelt.

Die Thatsache, dass beim Zusatze von ziemlich dissociierter Fluornatriumlösung zu dem elektrolytisch sehr wenig dissociierten Ferrifluorid noch ein bedeutender Bruchteil Ionen verschwindet, macht das Vorhandensein einer komplexen Verbindung in der Lösung ebenfalls sehr wahrscheinlich. Petersen[2]) hat, wie ich nachträglich bemerkte, aus dem Auftreten einer geringen Wärmetönung beim Versetzen einer neutralen Eisenfluoridlösung mit freier Flusssäure gleichfalls auf die Bildung eines Wasserstoff-Eisenfluorids (analog dem Borfluorwasserstoff) geschlossen, was meine Annahme bestätigen würde.

[1]) Man vergl. B. Roozeboom und H. Schreinemakers: Diese Zeitschr. **15**, 588. [2]) loc. cit.

Will man sich ein Bild von dem Verlauf der Reaktion von Eisenchlorid und Fluornatrium machen, so kann man annehmen, dass sich zunächst Ferrifluorid bildet, und dieses mit weiterem Fluornatrium zu komplexen Verbindungen zusammentritt.

Ähnlich werden die Verhältnisse auch bei Chrom- und Manganfluorid liegen; doch habe ich aus Mangel an Zeit, und weil die Potentialmessungen zu keinem sicheren Resultate führten, von weiteren Untersuchungen abgesehen.

Ich möchte noch darauf aufmerksam machen, dass die in Tab. 6 verzeichneten Potentialänderungen eines Gemisches von Ferro- und Ferrichlorid auf Zusatz der Chloride des Kaliums, Natriums und Kadmiums ebenso durch Bildung der Salze einer komplexen Ferrichlorwasserstoffsäure verursacht sein können, wenn schon dies weniger wahrscheinlich ist, weil die gedachten Salze ganz im Sinne ihrer Dissociationsgrade, d. h. gemäss der Konzentration ihrer Chlorionen, eine Verminderung der Ferriionen bewirken.

Weit interessanter und wichtiger aber, als wie die Entscheidung, ob die Potentialänderung durch Bildung einer komplexen Verbindung oder durch das auch für die Ionen eines schwachen Elektrolyten gültige Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage verursacht wird, ist die Frage des Einflusses der Potentialänderung durch „scheinbar indifferente“ Stoffe auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Dem Gedanken von Ochs[1]), den Grund der Beschleunigung bei Oxydationsvorgängen in Änderungen des chemischen und daher auch des elektrischen Potentials durch Zusatz anscheinend katalytisch wirkender Stoffe zu suchen, liegt zweifellos etwas Richtiges zu Grunde, wenn gleich Ochs in der Begründung der von ihm beobachteten Potentialänderungen durch indifferente Stoffe — er nennt es Transformation des Potentials — einen Verstoss gegen den zweiten Hauptsatz begeht, worauf W. Ostwald in seinem Referate[2]) über die gedachte Arbeit schon hingewiesen hat.

In den Ergebnissen meiner Arbeit liegt der Schlüssel zur Erklärung der Potentialänderung durch scheinbar indifferente Stoffe (Katalysatoren).

Gewisse „indifferente“ Stoffe verschieben das Konzentrationsverhältnis der das Potential bestimmenden Ionen, die ebensogut Kationen, wie Anionen sein können, und dadurch steigt oder sinkt das Potential.

[1]) loc. cit. [2]) Diese Zeitschr. **19**, 187.

Da man aber die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Oxydations- und Reduktionsmitteln ziemlich proportional dem Potentialgefälle der Komponenten setzen kann, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch solche indifferente Stoffe je nach der Richtung der Potentialänderung vergrössert oder verkleinert.

So z. B. ist auf Zusatz von Fluornatrium zu einer Ferrosulfatlösung eine bedeutende Beschleunigung des Oxydationsprozesses durch Chromsäure oder Permanganat zu erwarten. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Fluornatrium lässt sich qualitativ recht hübsch an der Reduktion von Silbernitrat durch eine schwach saure Ferrosulfatlösung zeigen. Während der Reduktionsprozess des Silbersulfats durch das Ferrosalz nur langsam vor sich geht, fällt auf Zusatz von Fluornatriumlösung sofort tiefschwarzes, metallisches Silber aus.

Fasse ich mit kurzen Worten die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammen, so ist es zunächst der experimentelle Beweis, dass die van't Hoffsche Gleichung $\pi = \frac{RT}{nF} \ln k$ auch für Oxydations- und Reduktionsketten gültig ist. Daraus ergiebt sich, dass jede Änderung der relativen Konzentrationen der das Potential bestimmenden Ionen ein Sinken oder Steigen des Potentials zur Folge haben muss. In ausgeprägtem Masse ist dies der Fall, wenn die Ionen eines zugesetzten Elektrolyten mit den Ionen einer der beiden Komponenten eine wenig dissociierte oder komplexe Verbindung bilden. Der Grund der bedeutenden Potentialänderung nach der elektropositiven Seite einer Ferro-Ferrisalzmischung auf Zusatz von Fluornatrium ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf die Bildung des Natriumsalzes einer komplexen Ferrifluorwasserstoffsäure zurückzuführen. Für das Salz: $Na_3FeFl_6 + {}^1/_2 H_2O$ wurde die Komplexität durch Überführungsversuche nach Hittorf nachgewiesen.

Die vorstehende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Leipzig auf Anregung von Herrn Professor Dr. Ostwald ausgeführt.

Es ist mir nicht nur eine angenehme Pflicht, sondern ein Bedürfnis, Herrn Professor Ostwald für seine dankenswerten Ratschläge und seine liebenswürdige Unterstützung der Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Im gleichen Sinne bin ich auch den Assistenten des Instituts, den Herren Dr. Wagner, Dr. Luther und besonders Herrn Dr. Bredig für das mir stets bewiesene rege Interesse und Wohlwollen zu grossem Danke verpflichtet.

Gleichgewichte im System: Wasser, Benzoësäure und Bernsteinsäurenitril.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 12 Figuren im Text.)

In den Gleichgewichtssystemen dreier Komponenten A, B und C kann man, was die Komponenten paarweise genommen betrifft, verschiedene Fälle unterscheiden.

1. Es treten in den Systemen zweier Komponenten allein, z. B. im System von A und B nur allein homogene Lösungen auf, so dass keine Trennung in zwei Schichten stattfindet. Dasselbe sei der Fall in den Systemen von A und C und von B und C.

2. In einem der Systeme von zwei Komponenten, z. B. im System von A und B können zwei flüssige Schichten auftreten: in den beiden anderen Systemen, also von A und C und von B und C ist dies nicht der Fall, und bleiben alle Lösungen homogen.

3. Es treten in zwei der Systeme von zwei Komponenten zwei flüssige Schichten auf; im dritten jedoch nicht.

4. Es treten in jedem der drei Systeme zwei flüssige Schichten auf.

Von den verschiedenen Fällen habe ich schon einige experimentelle Beispiele mitgeteilt. Der zweite Fall tritt z. B. auf im System: Wasser, $NaCl$ und Bernsteinsäurenitril[1]). Es treten nämlich im System von Wasser und Bernsteinsäurenitril allein zwei flüssige Schichten auf; im System Wasser — $NaCl$ und in dem Bernsteinsäurenitril — $NaCl$ bleiben jedoch, wenigstens was die stabilen Phasen betrifft, die Lösungen homogen.

Die Falte, welche in der ζ-Fläche auftritt, breitet sich also nur bis in eine der Grenzebenen aus. Es ist zwar möglich, dass sie sich auch noch bis in die beiden anderen Grenzebenen ausbreitet, jedoch werden diese Teile dann ganz oberhalb des Kegels liegen, welcher die ζ-Fläche berührt und seine Spitze im Punkte hat, welcher die feste Phase angiebt.

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 417.

Ein Beispiel des vierten Falles habe ich im System: Wasser, Äther und Bernsteinsäurenitril mitgeteilt[1]). Zwischen bestimmten Temperaturen treten in jedem der Systeme Wasser—Äther, Wasser—Nitril und Äther—Nitril zwei flüssige Schichten auf; die Falte der ζ-Fläche breitet sich also bis in die drei Grenzebenen aus.

Ein Beispiel des dritten Falls, also dass in zwei der Systemen zwei flüssige Schichten auftreten, während im dritten alle Lösungen homogen bleiben, werde ich jetzt betrachten.

Im allgemeinen kann man hierbei noch zwei Fälle unterscheiden. Denken wir uns nämlich, dass von den drei Komponenten A, B und C allein B mit C homogene Lösungen bilden, während in den Systemen von A und B und von A und C Schichtenbildung auftreten kann. Es kann nun geschehen, dass bei allen denjenigen Temperaturen, wobei im System $A-B$ Schichtenbildung auftritt, die Lösungen von System $A-C$ noch homogen sind, während bei den Temperaturen, wobei Schichtenbildung im System $A-C$ auftritt, die Lösungen vom System $A-B$ homogen bleiben.

Es ist dies der Fall im System: Wasser, Benzoësäure und Bernsteinsäurenitril. Benzoësäure und Bernsteinsäurenitril (im folgenden nur einfach Nitril) geben nur homogene Lösungen; bei Wasser und Nitril und ebenso bei Wasser und Benzoësäure kann Schichtenbildung auftreten.

Im System: Wasser—Nitril treten die zwei flüssigen Phasen auf von $\pm 18{\cdot}5^0$ bis $\pm 56{\cdot}5^0$; bei diesen Temperaturen sind die Lösungen des Systems Wasser—Benzoësäure noch homogen, Entmischung in zwei flüssige Phasen findet hier erst statt zwischen $\pm 95^0$ und $\pm 115{\cdot}5^0$.

Man kann sich jedoch auch den Fall denken, dass bei den Temperaturen, wobei Schichtenbildung im System $A-B$ auftritt, auch Schichtenbildung im System $A-C$ stattfindet. In einer folgenden Abhandlung komme ich auf diesen Fall, welcher im System: Wasser, Alkohol und Nitril auftritt, zurück.

Die Analysen der Lösungen im System: Wasser, Benzoësäure und Nitril geschahen auf folgende Weise. In einer abgewogenen Menge der Lösung wurde der Gehalt an Benzoësäure durch Titrieren mit $NaOH.aq.$ bestimmt. Danach wurde eine grosse Menge starker $NaOH$-Lösung hinzugefügt, durch Kochen das Nitril verseift und den entstandenen NH_3 nach Abdestillieren mit $H_2SO_4.aq.$ titriert, wodurch der Nitrilgehalt der Lösung auch bekannt wurde.

[1]) Diese Zeitschr. 25, 543.

A. Gleichgewichte mit zwei Komponenten.

Für die Betrachtung des Systems: Wasser, Benzoësäure und Nitril müssen die drei Systeme von zwei Komponenten, nämlich Wasser—Benzoësäure, Wasser—Nitril und Nitril—Benzoësäure bekannt sein. Das erste dieser Systeme ist durch Alexejeff untersucht worden[1]); die Resultate, welche er erhielt, sind in der schematischen Fig. 1 durch die Kurven *ab*, *bcd* und *dB* angegeben. Die Umwandlungstemperatur der Benzoësäure in Wasser liegt bei $+95^0$; die Zusammensetzung der beiden flüssigen Schichten, welche bei dieser Temperatur mit fester Benzoësäure in Gleichgewicht sein können, ist durch die beiden Punkte *b* und *d* angegeben.

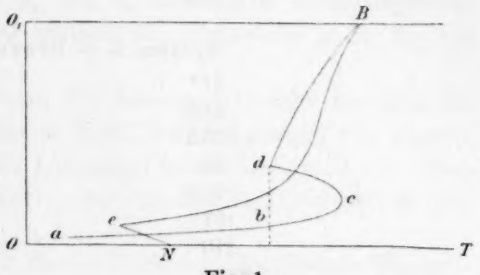


Fig. 1.

Die Kurve *ba* giebt die Lösungen an, welche bei Temperaturen unterhalb der Umwandlungstemperatur mit fester Benzoësäure in Gleichgewicht sein können; sie endet in einem kryohydratischen Punkt, welchen Alexejeff jedoch nicht bestimmt hat. Die Kurve *dB* giebt die Zusammensetzungen der Lösungen an, oberhalb der Umwandlungstemperatur in Gleichgewicht mit fester Benzoësäure; sie endet bei der Schmelztemperatur (120°) von fester Benzoësäure im Punkte *B*.

Die Gleichgewichte, welche aus zwei flüssigen Phasen bestehen, werden durch die zwei Kurven *bc* und *dc* angegeben, welche im Punkte *c* ineinander übergehen. Der Punkt *c*, wo die beiden flüssigen Schichten identisch werden, entspricht der Temperatur von $+115{\cdot}5^0$.

Das zweite der drei Gleichgewichte mit zwei Komponenten, das wir kennen müssen, ist das System Wasser—Nitril. In einer meiner vorigen Abhandlungen habe ich dieses System besprochen[2]); es ist dem System Wasser—Benzoësäure ganz ähnlich. Denkt man sich nämlich in 0_1 statt Benzoësäure das Nitril, so erhält man auch wieder eine Figur, wie *abcdB*. Die Punkte *b* und *d* liegen dann jedoch bei $+18{\cdot}5^0$, der Punkt *B* bei $55{\cdot}5^0$ und *c* bei $+56{\cdot}5^0$. Wir müssen jetzt noch das Gleichgewicht: Nitril—Benzoësäure kennen. Ich habe hierbei nicht das Auftreten von zwei flüssigen Schichten beobachtet. Folgende Tabelle giebt die Zusammensetzungen der Lösungen dieses Gleichgewichtes an in Molekülen Benzoësäure auf 100 Mol. Nitril und Benzoësäure zusammen.

[1]) Wied. Ann. 28, 305. [2]) Diese Zeitschr. 23, 417.

Man hat dabei zwei Fälle zu unterscheiden, da entweder Nitril oder Benzoësäure als feste Phasen auftreten können. Man hat also zwei Gleichgewichtssysteme, nämlich $L +$ Nitril und $L +$ Benzoësäure.

System L + Nitril.

Temp.	
47°	2·58
51	1·56
± 54·5	0

System L + Benzoësäure.

47°	3·37
54·5	4·14
66·5	6·0
86	11·8
95·5	19·2
107	39·2
110	63·4
± 120	100·0

Diese beiden Gleichgewichte sind ebenfalls in Fig. 1 angegeben. Der Punkt e giebt den gemeinschaftlichen Schmelzpunkt von Nitril und Benzoësäure an. Von diesem unterhalb 47° gelegenen Punkte gehen die zwei Gleichgewichte $L + N$ und $L + A$ aus, beide nach höheren Temperaturen. Das erste ist durch die Kurve eN angegeben und endet im Punkte N bei der Schmelztemperatur des reinen Nitrils. Das zweite wird durch die Kurve eB angegeben und endet im Punkte B bei der Schmelztemperatur der reinen Benzoësäure.

B. Gleichgewichte mit drei Komponenten.

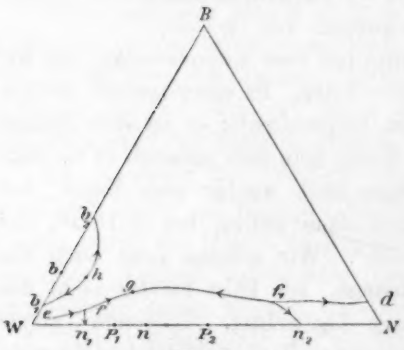


Fig. 2.

Die erhaltenen Resultate sind in Figur 2 schematisch angegeben. Senkrecht auf der Ebene des gleichseitigen Dreiecks dieser Figur muss man sich noch die Temperaturachse denken, so dass eine Darstellung im Raume entsteht, welche ich in vorigen Abhandlungen schon besprochen habe. Fig. 2 ist also als die Projektion dieses Körpers auf der Ebene des Dreiecks zu betrachten. Die Buchstaben W, N und B geben die Komponenten Wasser, Nitril und Benzoësäure an. Auf Seite $\overline{WN}$ befindet sich also das Gleichgewicht zwischen Wasser und Nitril

allein; die Punkte n_1 und n_2 geben die beiden Lösungen an, welche mit festem Nitril in Gleichgewicht sein können; dies ist allein der Fall bei der Übergangstemperatur, also bei $+18{\cdot}5^0$. Punkt n giebt die Zusammensetzung der Lösung an, wo beide Schichten identisch werden; dies ist der Fall bei $+55{\cdot}5^0$, die kritische Mischungstemperatur. Mit jeder Lösung des Teils $n_1 n$ ist eine Lösung des Teils $n n_2$ konjugiert. So können z. B. die Lösungen n_1 und n_2 miteinander in Gleichgewicht sein; ebenso bei einer anderen bestimmten Temperatur z. B. die Lösungen p_1 und p_2.

Auf dem Teil $n_2 N$ hat man die Lösungen, welche oberhalb der Umwandlungstemperatur mit festem Nitril in Gleichgewicht sein können; auf den Teil $W n_1$ hat man die Lösungen, welche unterhalb der Übergangstemperatur mit festem Nitril oder mit Eis in Gleichgewicht sein können.

Auf Seite WB befindet sich das Gleichgewicht des Systems Wasser—Benzoësäure. Die Lösungen, welche mit fester Benzoësäure in Gleichgewicht sein können, werden durch Punkte auf dem Teil $W b_1$ und $b_2 B$ angegeben. Die Punkte b_1 und b_2 geben die Zusammensetzungen der Lösungen an, welche bei der Übergangstemperatur $+95^0$ mit fester Benzoësäure in Gleichgewicht sein können. Mit jedem Punkt des Teils $b_1 b$ ist ein Punkt des Teils $b b_2$ konjugiert; sie geben die Zusammensetzungen der Lösungen an, welche mit einander in Gleichgewicht sein können. Bei $+115{\cdot}5^0$ werden die beiden flüssigen Schichten identisch; die Zusammensetzung dieser kritischen Lösung ist durch b angegeben.

Das Gleichgewicht des Systems Nitril—Benzoësäure befindet sich auf Seite BN des Dreiecks. Punkt d giebt die Zusammensetzung der Lösung an, welche mit den beiden festen Phasen: Nitril und Benzoësäure in Gleichgewicht sein kann. Die Punkte des Teils dN geben die Zusammensetzungen der Lösungen an in Gleichgewicht mit festem Nitril; die Punkte des Teils Bd geben diejenigen an, welche mit fester Benzoësäure in Gleichgewicht sind.

Betrachten wir jetzt die Gleichgewichte, in welchen die drei Komponenten auftreten. Gehen wir von einer Temperatur aus, bei welcher, abgesehen von der Dampfphase, die drei festen Komponenten Eis $+ N + B$ auftreten. Bei Erwärmung wird eine Temperatur auftreten, wobei Eis schmilzt, und sich eine Lösung bildet, so dass das System: Eis $+ N + B + L$ auftritt. Die Temperatur dieses kryohydratischen Punktes wird wohl nur wenig niedriger als $-1{\cdot}2^0$ liegen, da bei dieser Temperatur der kryohydratische Punkt von Nitril und Wasser liegt, und die Benzoësäure sich bei dieser niedrigen Temperatur nur sehr wenig löst. Von

dem kryohydratischen Punkte mit den Phasen: Eis $+ N + B + L$ gehen nach höheren Temperaturen drei Gleichgewichte aus, von denen zwei Eiskurven sind; das dritte ist das Gleichgewicht: $N + B + L$. Es sind von dieser Kurve zwei Punkte bestimmt worden:

	Mol H_2O	Mol B	Mol N
Temp. 0°	98·48	0·04	1·47
„ 11—12°	97·5	0·08	2·4

In Fig. 2 ist dieses Gleichgewicht durch die Kurve ef angegeben. Dieses Gleichgewicht endet im Punkte f in einen neuen Quintupelpunkt, worin zwei flüssige und zwei feste Phasen auftreten. Dieser Quintupelpunkt liegt bei 11—12° und erhält die Phasen: $N + B + L_W + L_C$, worin durch L_W die wässerige und durch L_C die konzentrierte Schicht angegeben wird.

Die Zusammensetzung von L_W ist gegeben durch:

97·5 Mol H_2O 0·08 Mol B 2·4 Mol N

diejenige von L_C durch:

32·0 Mol H_2O 3·1 Mol B 64·9 Mol N

Man sieht also, dass die Schicht L_C weniger Wasser und mehr Benzoësäure und Nitril enthält, als die Schicht L_W, so dass man, um aus der Schicht L_W die Schicht L_C bilden zu können, bei L_W noch die beiden Komponenten Benzoësäure und Nitril hinzufügen muss.

Die Reaktion ist also die folgende:

$$L_W + B + N \rightleftarrows L_C.$$

Man sieht dieses auch leicht aus Figur 2. In dieser Figur giebt f die Zusammensetzung der Lösung L_W und f_1 diejenige der Schicht L_C an. Der Punkt f_1 liegt also innerhalb des Dreiecks mit den Eckpunkten f, B und N, so dass L_C aus den drei Phasen L_W, B und N gebildet werden kann[1]).

Von diesem Quintupelpunkt gehen vier Gleichgewichte aus (da die Dampfphase vernachlässigt ist, hat man nur vier statt fünf Gleichgewichte). Sie sind:

nach niedrigeren Temperaturen:	$B + N + L_W$	(1)
nach höheren Temperaturen:	$B + N + L_C$	(2)
„ „ „	$B + L_W + L_C$	(3)
„ „ „	$N + L_W + L_C$.	(4)

Die Gleichgewichte 1 und 2 bestehen beide aus zwei festen und einer flüssigen Phase; die Gleichgewichte 3 und 4 aus nur einer festen und zwei flüssigen Phasen.

---

[1]) Siehe auch: Diese Zeitschr. **25**, 317.

Das Gleichgewicht 1, in der Figur durch ef angegeben, geht nach niedrigeren Temperaturen, und haben wir schon betrachtet; das Gleichgewicht 2, nämlich $B + N + L_C$ geht nach höheren Temperaturen und ist durch die Kurve $f_1 d$ angegeben.

Es sind von dieser Kurve einzelne Punkte bestimmt worden:

	Mol H_2O	Mol B	Mol N
11—12°	32·0	3·1	64·9
24°	19·6	3·0	77·4
34°	12·9	2·9	84·2

Sie endet in Punkt d, dem gemeinschaftlichen Schmelzpunkt von Benzoësäure und Nitril.

Man hat also bei allen Temperaturen zwischen der kryohydratischen und der gemeinschaftlichen Schmelztemperatur von Benzoësäure und Nitril Lösungen, welche mit fester Benzoësäure und Nitril in Gleichgewicht sein können. Das Auftreten des Quintupelpunktes mit zwei flüssigen Schichten hat jedoch zur Folge, dass die Reihe der Lösungen nicht eine kontinuierliche Kurve bildet, sondern zwei voneinander getrennte ef und $f_1 d$, von welchen die erste die Lösungen angiebt, welche unterhalb, die zweite diejenige, welche oberhalb der Temperatur dieses Quintupelpunktes mit den beiden festen Komponenten in Gleichgewicht sein können.

Betrachten wir jetzt das Gleichgewicht: $N + L_W + L_C$, das auch nach höheren Temperaturen geht. Es fordert dieses zwei Kurven, da in diesem Gleichgewicht zwei Lösungen auftreten. Ausgehend von 11°—12° endet es schon bei $\pm$ 18·5°, wobei in dem System von Wasser und Nitril allein das Gleichgewicht $N + L_W + L_C$ auftritt, wobei die beiden flüssigen Schichten keine Benzoësäure mehr enthalten. In Fig. 2 ist das Gleichgewicht $N + L_W + L_C$ durch die zwei Kurven fn_1 und $f_1 n_2$ angegeben. Die Kurve fn_1 giebt die Zusammensetzungen der Lösungen L_W, Kurve $f_1 n_2$ diejenige von L an.

Die Lage der beiden Kurven ist bekannt aus folgenden Bestimmungen.

Zusammensetzungen der Lösungen L_W (Kurve fn_1).

	Mol H_2O	Mol B	Mol N
11—12°	97·5	0·08	2·4
15°	97·38	0·04	2·58
18·5°	$\pm$ 97·5	0	$\pm$ 2·5

Zusammensetzungen der Lösungen L_C (Kurve $f_1 n_2$).

11—12°	32·0	3·1	64·9
15°	32·5	1·3	66·2
18·5°	$\pm$ 28	0	$\pm$ 72

Die Übergangstemperatur von Nitril mit Wasser, bei $\pm 18{\cdot}5^0$ gelegen, wird durch Zusatz von Nitril also erniedrigt. Aus früheren Betrachtungen (1) erfolgte, dass die Übergangstemperatur erniedrigt werden muss, wenn der hinzugefügte neue Komponent sich mehr in der konzentrierten als in der verdünnten Schicht löst. Aus den beiden vorigen Tabellen sieht man leicht, dass dieses der Fall ist, und hat man also eine neue Bestätigung der früher mitgeteilten Betrachtungen.

Nehmen wir auf den Kurven fn_1 und f_1n_2 zwei konjugierte Punkte, also bei bestimmter Temperatur die zwei Lösungen des Systems: $N + L_W + L_C$, und vereinigen wir beide Punkte mit dem Eckpunkt N des Dreiecks. Dieses neue Dreieck wendet seine längere Seite nach Seite WN des Dreiecks, und aus meinen früheren Betrachtungen geht hervor, dass die Übergangstemperatur dann erniedrigt werden muss, wie es in diesem Fall denn auch gefunden ist.

Betrachten wir jetzt das Gleichgewicht $B + L_W + L_C$, das ebenfalls zwei Kurven fordert, welche von f und f^1 ausgehen. Man sollte denken können, dass dieses Gleichgewicht auch bei der Temperatur enden würde, wobei das System $B + L_W + L_C$ auftritt, wenn die Schichten L_W und L_C kein Nitril mehr enthalten, also in den Punkten b_1 und b_2 der Seite BW des Dreiecks. Man würde dann zwei Kurven enthalten, von welcher die eine, fb_1 die Zusammensetzungen der Lösungen L_W, die andere, f_1b_2, die Zusammensetzungen der Lösungen L_C angeben sollte.

Dies ist jedoch nicht der Fall. Das Gleichgewicht $B + L_W + L_C$, wobei also feste Benzoësäure mit zwei flüssigen Schichten in Gleichgewicht ist, entsteht bei $\pm 11{\cdot}5^0$ und verschwindet wieder bei $\pm 51^0$. Danach tritt es wieder auf bei $\pm 87^0$, um bei 95^0—96^0 wieder zu verschwinden. Wir haben hier also einen ganz eigentümlichen Fall; während andere Gleichgewichte nur in einem gewissen Temperaturintervall bestehen, besteht dieses Gleichgewicht von $11{\cdot}5^0$ bis 51^0 und von 87^0 bis 96^0.

Betrachten wir erst das Gleichgewicht $B + L_W + L_C$ zwischen $11{\cdot}5^0$ und 51^0. Es wird in Fig. 2 durch die zwei Kurven fg und f_1g angegeben; fg giebt die Lösungen L_W, f_1g die Lösungen L_C an. In Punkt g gehen die beiden Kurven bei $\pm 51^0$ ineinander über. Während bei Temperaturerhöhung die Schicht L_W immer konzentrierter wird an Benzoësäure und Nitril, wird die Schicht L_C immer verdünnter, was diese Komponente betrifft. Beide Schichten nähern einander mehr und

---

[1]) H. A. Lorentz, diese Zeitschr. **25**, 332; diese Zeitschr. **25**, 320.

mehr in Zusammensetzung und werden bei 51° identisch; diese kritische Phase ist durch Punkt g angegeben.

Die Kurven fg und f_1g sind aus folgenden Bestimmungen bekannt.

Zusammensetzungen der Lösungen L_W (Kurve fg).

	Mol H_2O	Mol B	Mol N
11—12°	97·5	0·08	2·4
24°	96·86	0·126	3·02
35—36°	95·73	0·28	3·98
45—46°	63·52	0·69	5·34
49—50°	90·03	1·46	8·51

Zusammensetzungen der Lösungen L_C (Kurve f_1g).

11—12°	32·0	3·1	64·9
24°	43·5	4·0	52·5
35—36°	53·2	4·9	41·8
45—46°	62·1	5·4	32·5
50°	78·0	3·8	18·2

Hieraus lässt sich ableiten, dass die Temperatur, bei der beide flüssige Phasen identisch werden, $\pm 51°$ ist, und dass diese kritische Phase eine Zusammensetzung haben wird von

± 85 Mol H_2O $\pm 2·5$ Mol B $\pm 12·5$ Mol N

Oberhalb dieser Temperatur ist das Gleichgewicht $B + L_W + L_C$ nun verschwunden; feste Benzoësäure tritt nicht mehr neben zwei flüssigen Schichten auf. Erst bei $\pm 87°$ wird dies wieder möglich, und entsteht das Gleichgewicht $B + L_W + L_C$ aufs neue. In der Figur giebt Kurve hb_1 die Zusammensetzungen der Lösungen L_W, Kurve hb_2 diejenige von L_C an.

Die Lage der Kurve ist aus folgenden Bestimmungen bekannt.

Zusammensetzungen der Lösungen L_W (Kurve hC_1).

	Mol H_2O	Mol B	Mol N
88°	93·3	4·7	1·9
89	95·0	3·3	1·6
95—96	98·8	1·2	0

Zusammensetzungen der Lösungen L_C (Kurve hb_2).

88°	86·3	10·94	2·73
89	83·55	13·67	2·76
95—66°	72·5	27·5	0

Beide Kurven enden auf Seite BN des Dreiecks in den Punkten b_1 und b_2, wo das Gleichgewicht $B + L_W + L_C$ auftritt, wenn L_W und L_C kein Nitril mehr enthalten, also noch allein Wasser und Benzoësäure. Diese Temperatur ist 95°—96° und die Zusammensetzungen der Schich-

ten bei dieser Temperatur an Fig. 1 entnommen. Die Temperatur, bei der beide Lösungen identisch werden, ist $\pm 87°$, und die Zusammensetzung dieser Lösung:

$\pm 90{\cdot}6\ H_2O$ $\pm 7{\cdot}0$ Mol B $\pm 2{\cdot}4$ Mol N.

Die Übergangstemperatur von Benzoësäure in Wasser, bei 95°—96° gelegen, wird also durch Zusatz von Nitril herabgedrückt. Wie schon früher mitgeteilt[1]), muss denn auch das Nitril sich in der konzentrierten Schicht mehr lösen als in der verdünnten. Aus obigen Tabellen sieht man, dass dies auch der Fall ist. Wenn man auf den Kurven hb_1 und hb_2 zwei konjugierte Punkte nimmt, z. B. bei 89°, und diese mit Punkt B vereinigt, so erhält man ein Dreieck, das seine längere Seite der Seite WB zuwendet. Auch dieses ist im Einklang mit meinen früheren Betrachtungen[1]). Wenn wir senkrecht auf der Ebene WNB die Temperaturachse anbringen, erhalten die verschiedenen Kurven der Fig. 2 eine Lage im Raume, und man erhält einen Körper, welcher die Gleichgewichte angiebt. Mit Hilfe der Fig. 2 kann man sich diesen Körper wohl vorstellen, besser jedoch gelingt es, wenn man die Schnittkurven betrachtet von diesem Körper mit Fläche senkrecht auf der Temperaturachse. Diese Schnittkurven sind die Isothermen, von welchen verschiedene bestimmt worden sind.

Nehmen wir erst eine Isotherme unterhalb der Temperatur des Quintupelpunktes. Bei diesen Temperaturen hat man allein das Gleichgewicht $B + N + L_W$, und die Isotherme erhält eine Form, wie in Fig. 3 angegeben, und worin y die Lösung angiebt, welche mit fester Benzoësäure und Nitril in Gleichgewicht sein kann. Die Punkte der Kurve xy giebt die Lösungen an, welche mit fester Benzoësäure, die Punkte von yz die Lösungen, welche mit festem Nitril in Gleichgewicht sein können.

Fig. 3.

Bei der Temperatur des Quintupelpunktes hat die Isotherme noch die Form der Fig. 3; jedoch es tritt ein neuer Punkt dazu. Dieser Punkt ist durch f_1 angegeben und stimmt mit Punkt f_1 der Fig. 2 überein, während Punkt y bei dieser Temperatur mit Punkt f der Fig. 2 übereinstimmt.

Bei weiterer Temperaturerhöhung werden die Isothermen anders, und zwischen 11·5° bis 18·5° werden sie eine Form haben, wie in Fig. 4. Das Dreieck BNy der Fig. 3 teilt sich nämlich in drei neue Dreiecke, nämlich By_1f_1, Ny_2f_2 und BNf_3. Einen ähnlichen Fall

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 320.

habe ich früher auch im Gleichgewicht: Wasser, Äther, Nitril aufgefunden[1]).

Die beiden Punkte y_1 und y_2 kann man sich aus dem einen Punkt y und die drei Punkte f_1, f_2 und f_3 aus dem einen Punkt f_1 der Fig. 3 entstanden denken. Bei Temperaturerhöhung verschwinden die drei Dreiecke wieder aus der Figur. Bei 18·5° verschwindet das Dreieck Nf_2y_2; es fällt bei dieser Temperatur mit Seite WN des Dreiecks WNB zusammen, und die Binodalkurve $y_1y_2f_2f_1$ endet in zwei Punkten auf Seite WN. Man erhält bei Temperaturen oberhalb 18·5° Isothermen, wie Fig. 5 angiebt, und welche nur noch zwei Dreiecke enthalten, nämlich Byz, welche das Gleichgewicht zwischen Benzoësäure und zwei flüssigen Schichten, und BNv, welche das Gleichgewicht zwischen Benzoësäure, Nitril und Lösung angiebt. Die Binodalkurve yy_1z_1z giebt die Lösungen an, welche miteinander in Gleichgewicht sein können; zu jeder Lösung von yy_1 gehört eine von zz_1. Die Punkte y und z der Fig. 5 müssen natürlich auf der Kurve fgf_1 der Fig. 2 liegen, und zwar Punkt y auf dem Teil fg und Punkt z auf dem Teil f_1g. Punkt v der Fig. 5 liegt natürlich auf Kurve f_1d der Fig. 2.

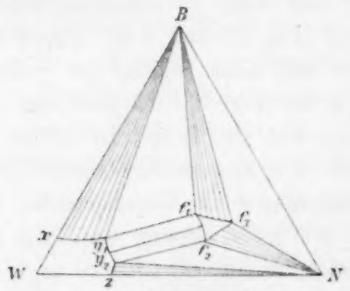


Fig. 4.

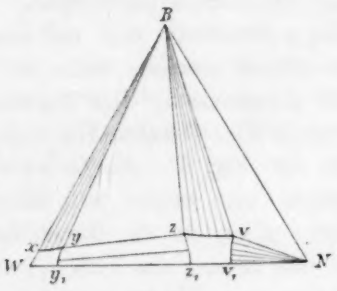


Fig. 5.

Wenn man die Isotherme für eine bestimmte Temperatur, z. B. 24° zeichnen will, so sind die Punkte $xyzvy_1z_1$ und v_1 leicht aus den vorigen Tabellen zu finden. Punkt x giebt die Löslichkeit von Benzoësäure in Wasser an; y_1 und z_1 sind die beiden flüssigen Schichten von Nitril mit Wasser, welche bei dieser Temperatur miteinander in Gleichgewicht sein können; v_1 ist die Lösung, welche mit festem Nitril in Gleichgewicht ist; y und z geben die Lösungen an des Systems $B + L_W + L_C$ und y die Schicht L_W und z die Schicht L_C; Punkt v giebt die Zusammensetzung an der Lösung, welche mit Benzoësäure und

[1]) Diese Zeitschr. 25, 543.

Nitril in Gleichgewicht ist. Bei weiterer Temperaturerhöhung rücken die Punkte y und z der Fig. 5 einander immer näher; ebenso die Punkte y_1 und z_1. Der Punkt v nähert sich mehr und mehr der Seite BN des Dreiecks und fällt bei der gemeinschaftlichen Schmelztemperatur von Benzoësäure und Nitril mit dieser Seite zusammen. Es wird dies geschehen in einem Punkt, welcher mit Punkt d der Fig. 2 übereinstimmt. Oberhalb dieser Temperatur ist das Dreieck BNv, welches das Gleichgewicht $B+N+L$ angiebt, also verschwunden; die beiden Kurven zv und v_1v der Fig. 5 setzen sich beide bis auf Seite BN fort, ohne einander zu schneiden. Die beiden Kegel, von welchen der eine seine Spitze in N, der andere seine Spitze in B hat, schneiden einander also nicht mehr.

Von den drei Dreiecken der Fig. 4 ist jetzt nur noch ein einziges, nämlich Byz übrig geblieben. Das Dreieck Nf_2y_2 der Fig. 4 verschwand dadurch, dass es mit einer Seite, nämlich WN des Hauptdreiecks zusammenfiel; ebenso verschwand das Dreieck Bf_3N. Das Dreieck By_1f_1 der Fig. 4 oder Byz der Fig. 5 verschwindet jedoch auf ganz andere Weise. Die beiden Lösungen y und z der Fig. 5, also die Schichten des Systems $B+L_W+L_C$ nähern einander, wie vorher gesehen, bei Temperaturerhöhung mehr und mehr in Zusammensetzung. Punkt y verschiebt sich auf Kurve fg (Fig. 2) und z auf Kurve f_1g; beide nähern einander mehr und mehr und fallen endlich bei ± 51 in Punkt g zusammen. Das Dreieck Byz der Fig. 5 wird jetzt nur eine Linie, in Fig. 6 durch Bg angegeben, und die Isotherme erhält die Form der Fig. 6. Kurve xgw giebt die Zusammensetzungen aller Lösungen an, welche mit fester Benzoësäure in Gleichgewicht sein können; y_1gz_1 ist die Binodalkurve; mit jeder Lösung des Teils y_1g kann eine Lösung des Teils z_1g in Gleichgewicht sein; Kurve vv_1 giebt die Lösungen an, welche mit festem Nitril in Gleichgewicht sein können.

Von Kurve $xgmw$ und von der Binodalkurve y_1gz_1 sind einzelne Punkte bestimmt worden. Die Punkte x, w, v, v_1, z_1 und y_1, in welchen nur zwei Komponenten auftreten, sind diesen Gleichgewichten zweier Komponenten entnommen.

Lösungen in Gleichgewicht mit Benzoësäure (Kurve xgw).

Punkt x	$\pm$ 99·82 Mol H_2O	$\pm$ 0·18 Mol B	0 Mol N
	97·68	0·28	2·03
	92·0	1·21	6·79
Punkt g	$\pm$ 85	$\pm$ 2·5	$\pm$ 12·5
	70·0	6·0	24·0
	44·91	7·83	47·25
Punkt w	0	$\pm$ 4·0	$\pm$ 96·0

Die Lage der Binodalkurve ist aus den folgenden Bestimmungen bekannt; die nebeneinander gestellten sind konjugierte Lösungen.

	Mol H_2O	Mol B	Mol N		H_2O	Mol B	Mol N
Punkt y_1	± 92	0	± 8	Punkt z_1	± 62	0	± 38
	—	—	—		71·0	1·33	27·66
	89·33	0·66	10·0		73·28	1·87	24·84
	—	—	—		79·35	2·23	18·41
Punkt g	± 85	± 2·5	± 12·5	Punkt g	± 85	± 2·5	± 12·5

Aus der Tabelle, welche die Lösungen der Kurve $xgmw$ angiebt, sieht man, dass bei dieser Temperatur ein Maximalwert für die Löslichkeit der festen Benzoësäure auftritt. In Figur 6 ist diese Lösung durch Punkt m angegeben. Die Löslichkeit von Benzoësäure in Mischungen von Wasser und Nitril ist bei dieser Temperatur also grösser wie in Wasser oder in Nitril allein. Zieht man in Figur 6 die Linie Bm, so wird der Schnittpunkt dieser Geraden mit Seite WN des Dreiecks das Mengenverhältnis von Wasser und Nitril angeben, wobei die Maximallöslichkeit von Benzoësäure auftritt.

In einer folgenden Abhandlung über das Gleichgewicht von Wasser, Alkohol und Nitril werde ich noch andere Beispiele dieser Art beibringen.

Vergleichen wir noch einmal die Figuren 3, 4, 5 und 6. Das einzige Dreieck der Figur 3 hat sich in Fig. 4 in drei andere geteilt. Diese drei Dreiecke verschwinden wieder; zwei fallen mit einer der Seiten des Hauptdreiecks zusammen; eine wird die Gerade Bg innerhalb dieses Hauptdreiecks (Fig. 6). In einer folgenden theoretischen Abhandlung werde ich diese Fälle näher betrachten.

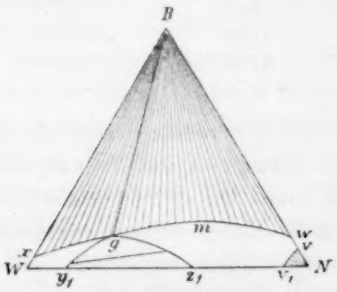


Fig. 6.

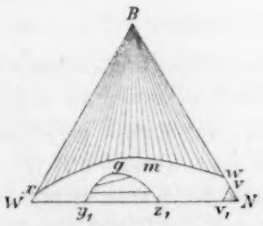


Fig. 7.

Figur 6 stellt eine Übergangsform dar; bei Temperaturerhöhung trennt die Binodalkurve sich nämlich ganz von der Kurve $xgmw$ ab, und wir erhalten Figur 7. Es kann jetzt nicht mehr Benzoësäure neben zwei flüssigen Schichten auftreten. Herr Klobbie hat diesen Fall jedoch ohne die Kurve v_1v auch beobachtet im System: Wasser, Äther, Malon-

säure[1]). Hier sehen wir jedoch noch, wie eine solche Isotherme in Zusammenhang mit anderen auftreten kann, und wie sie durch eine Grenzform, wie Fig. 6, in eine Isotherme, wie Fig. 5, übergehen kann. (Andere mögliche Übergangsformen bespreche ich später.)

Bei weiterer Temperaturerhöhung verschwindet die Kurve vv_1; es giebt also keine Lösungen mehr, welche mit festem Nitril in Gleichgewicht sein können. Auch die Binodalkurve y_1gz_1 zieht sich zusammen und verschwindet in einem Punkte auf Seite WN. Das heterogene Gebiet, worin Schichtenbildung auftritt, wird bei Temperaturerhöhung also kleiner und kleiner, und endlich sind keine zwei Schichten mehr möglich.

Es ist dies der Fall, wenn die Temperatur oberhalb $+55{\cdot}5^\circ$ gestiegen ist; die Isotherme hat dann die Form der Figur 7, wenn die Kurven y_1gz_1 und vv_1, fortgelassen werden, und man behält nur noch die Kurve xmw allein übrig. Diese Kurve giebt die Lösungen an, welche mit fester Benzoësäure in Gleichgewicht sein können. Auch hier hat man eine Maximallöslichkeit von Benzoësäure in der Kurve durch Punkt m angegeben.

Der Punkt m der Fig. 7 hat sich jedoch im Vergleich mit Punkt m der Fig. 6 mehr der Seite WB des Dreiecks genähert und nähert sich dieser, wie wir weiter sehen werden, bei Temperaturerhöhung noch mehr.

Die Lage der Kurve xmw ist bei $+69^\circ$ bestimmt worden.

	Mol H_2O	Mol B	Mol N
Punkt x	$+99{\cdot}7$	$+0{\cdot}3$	0
	92·35	2·08	5·56
	86·41	4·19	9·40
	80·22	6·74	13·04
	64·07	11·51	24·41
	47·61	12·66	39·73
Punkt w	0	$+7$	$+93$

Wenn wir die Temperatur noch weiter erhöhen, rücken die Punkte x, m und w weiter in die Höhe; die Punkte x und w nur sehr allmählich, der Punkt m jedoch schnell, und bei $+87^\circ$ erhält die Isotherme eine Form, wie in Fig. 8 durch Kurve $xhmw$ angegeben ist. Die Lage der Kurve $xhmw$, welche die Lösungen angiebt, die mit fester Benzoësäure in Gleichgewicht sein können, ist bei 87° bestimmt worden.

	Mol H_2O	Mol B	Mol N
Punkt x	$+99{\cdot}39$	$+0{\cdot}61$	0
	97·13	1·66	1·21
Punkt h	$+93{\cdot}6$	$+7{\cdot}0$	$+2{\cdot}4$
	84·93	11·71	3·35

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 615.

	Mol H_2O	Mol B	Mol N
	72·70	20·57	6·73
	53·8	25·28	20·92
	30·41	22·61	46·67
Punkt w	0	± 12	± 88

Die Isotherme der Fig. 8 stellt wieder eine Übergangsform dar zwischen der Isotherme der Fig. 7 (worin allein die Kurve xmw zu betrachten) und der aus Fig. 9. Bei der Temperatur der Isotherme aus Fig. 8 erscheint nämlich wieder das heterogene Gebiet, worin zwei flüssige Schichten auftreten. Jedoch das Gebiet ist hier (was die stabilen Teile betrifft) nur noch ein einziger Punkt, nämlich Punkt h, welcher mit Punkt h der Fig. 2 übereinstimmt. Die beiden flüssigen Schichten sind also noch identisch, und ihre Zusammensetzung wird durch h angegeben.

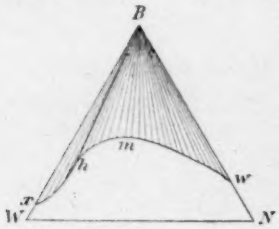


Fig. 8.

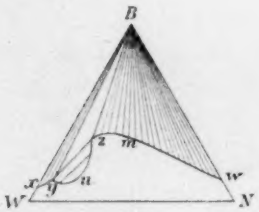


Fig. 9.

Bei Temperaturerhöhung zieht, wie wir gesehen haben, das Dreieck Byz der Fig. 5 sich in eine Gerade, nämlich Bg der Fig. 6 zusammen. Jetzt geschieht gerade das Umgekehrte; die Gerade Bh aus Fig. 8 entwickelt sich in dem Dreieck Byz der Fig. 9, und es erscheint also ein neues Gleichgewicht mit zwei flüssigen Phasen und fester Benzoësäure. Wir können jetzt also wieder Benzoësäure mit zwei Schichten in Gleichgewicht haben; die Zusammensetzung dieser Schichten ist durch y und z angegeben. Kurve xy und zmw giebt die Lösungen an, welche mit fester Benzoësäure in Gleichgewicht sein können; der Teil zmw hat wieder in m ein Maximum; Kurve yuz ist die Binodalkurve. Die Dreiecke Byz haben eine Lage, wie in Fig. 9 angegeben; es erfolgt dies aus den hierüber mitgeteilten Bestimmungen bei 88 und 89°.

Bei weiterer Temperaturerhöhung nähert das Dreieck Byz der Fig. 9 sich mehr und mehr der Seite BW und fällt bei der Übergangstemperatur von Benzoësäure und Wasser mit dieser zusammen und verschwindet. Dies will also sagen, dass der Nitrilgehalt der beiden Lösungen, welche mit fester Benzoësäure in Gleichgewicht sein können, immer kleiner wird und endlich verschwindet, so dass beide Lösungen

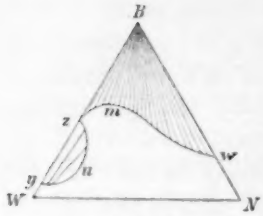


Fig. 10.

nur noch allein Benzoësäure und Wasser enthalten. Bei dieser Temperatur erhält die Isotherme also die Form der Fig. 10. Die Kurve xy der Figur 9 ist verschwunden, und Kurve zmw dieser Figur endet in Figur 10 auf Seite BW.

Es sind bei dieser Temperatur noch einige Punkte bestimmt, so dass die Lage dieser Kurve bekannt ist.

Lösungen in Gleichgewicht mit fester Benzoësäure (Kurve $z\,m\,w$).

	Mol H_2O	Mol B	Mol N
Punkt z	± 72·5	± 27·5	0
	58·79	37·53	3·67
	48·24	40·61	11·15
	30·51	31·26	38·13
Punkt w	0	± 19·2	± 80·8

Von der Binodalkurve sind die folgenden konjugierten Lösungen bekannt:

	Mol H_2O	Mol B	Mol N
Punkt y	98·8	1·2	0
	96·02	2·79	1·18
Punkt z	72·5	27·5	0
	84·13	13·78	2·09

Bei weiterer Temperaturerhöhung trennt die Binodalkurve yuz sich von der Kurve zmw ab; die Binodalkurve zieht sich mehr und mehr zusammen, um endlich zu verschwinden; es wird also das heterogene Gebiet, worin Schichtenbildung auftritt, immer kleiner, und es können endlich nicht mehr zwei flüssige Schichten auftreten.

Ebenso nähert die Kurve zmw sich mehr dem Punkt B und fällt bei der Schmelztemperatur der Benzoësäure mit diesem Punkt zusammen.

Mit Hilfe der betrachteten Isothermen kann man sich leicht den Körper denken, welcher die Gleichgewichte im Raume angiebt. Man denke sich nämlich auf der Temperaturachse die verschiedenen Isothermen der Figuren 3 bis 10, und zwischen diesen allen kontinuierlichen Übergänge. Da die Abbildung dieses Körpers jedoch schwierig zu zeichnen ist, habe ich es unterlassen.

Ich werde jetzt noch einige Projektionen dieses Körpers betrachten; Fig. 2 ist eine Projektion auf dem Dreieck WBN, welche senkrecht auf der Temperaturachse steht.

Die schematischen Figuren 11 und 12 sind ebenfalls Projektionen, jedoch, wie ich früher[1]) schon besprochen habe, perspektivische. Fig. 11

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 565.

ist die perspektivische Projektion von der Achse NT aus auf die Fläche WBT des Körpers; sie giebt an, wie viel Mol. Benzoësäure eine Lösung enthält auf 100 Mol. Benzoësäure und Wasser zusammen, wobei der Nitrilgehalt also nicht betrachtet wird. Fig. 12 ist die perspektivische Projektion von der Achse BT aus auf die Fläche WNT; sie giebt die Anzahl Mol. Nitril an, welche jede Lösung enthält auf 100 Mol. Wasser und Nitril zusammen, wobei der Gehalt an Benzoësäure ausser Betrachtung bleibt.

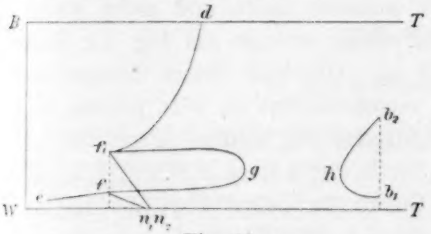


Fig. 11.

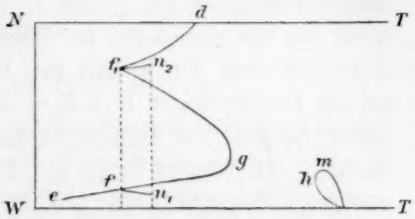


Fig. 12.

Man würde auch noch die perspektivische Projektion dieses Körpers von der Achse WT aus auf die Fläche BNT nehmen können; ich habe diese jedoch nicht gezeichnet.

Gehen wir wieder von dem Gleichgewicht $B + N + L_v$ aus, das unterhalb der Temperatur des Quintupelpunktes auftritt. In den beiden Fig. 11 und 12 ist es durch die Kurve ef angegeben, welche von dem kryohydratischen Punkt e ausgeht und in dem Quintupelpunkt f endet. Dieser Quintupelpunkt wird in jeder Figur durch die zwei Punkte f und f_1 angegeben. Das Gleichgewicht $B + N + L_c$, das oberhalb der Temperatur dieses Quintupelpunktes auftritt, ist in beiden Figuren durch die Kurve $f_1 d$ angegeben, welche in Punkt d, bei der gemeinschaftlichen Schmelztemperatur von Benzoësäure und Nitril endet. In beiden Figuren muss dieser Punkt d auf einer der Achsen liegen, da die Lösung kein Wasser mehr enthält. Die beiden Kurven ef und $f_1 d$ sind als perspektivische Projektionen der Kurven ef und $f_1 d$ des Körpers zu betrachten, dessen Projektion Fig. 2 ist.

Nehmen wir jetzt das Gleichgewicht $N + L_v + L_c$ in Fig. 2 durch die Kurven fn_1 und $f_1 n_2$ angegeben. In den Figuren 11 und 12 wird es ebenfalls durch die beiden Kurven fn_1 und $f_1 n_2$ dargestellt. Betrachten wir erst Fig. 11. Beide Kurven enden in einen Punkt auf der Achse WT, durch die beiden Buchstaben n_1 und n_2 angegeben. Dass dieses auch der Fall sein muss, sieht man leicht ein, wenn man bedenkt, dass das Gleichgewicht $N + L_v + L_c$ bei der Übergangstemperatur von Nitril und Wasser endet. Bei dieser Temperatur erhalten

die beiden Schichten L_v und L_c nur noch allein Wasser und Nitril und keine Benzoësäure mehr; die beiden Endpunkte n_1 und n_2 müssen also auf der Achse WT liegen. Anders ist es jedoch in Fig. 12; da die beiden Schichten L_v und L_c bei Übergangstemperatur Wasser und Nitril enthalten, müssen beide innerhalb der Figur liegen, wie in der Figur auch angegeben. Betrachten wir jetzt das Gleichgewicht $B + L_v + L_c$, in Fig. 2 und ebenso in 11 und 12 durch die Kurven fg und f_1g angegeben. Man sieht aus Fig. 11, dass der Benzoësäuregehalt der beiden Schichten von f und f_1 aus einander mehr und mehr gleich wird, um bei g derselbe zu werden; ebenso erfolgt aus Fig. 12, dass dieses mit dem Nitrilgehalt der Fall ist. Oberhalb dieser Temperatur ist das Gleichgewicht $B + L_v + L_c$ verschwunden; es tritt jedoch, wie früher gesehen, bei weiterer Temperaturerhöhung wieder hervor und ist dann in den Figuren 2, 11 und 12 durch die Kurven b_1h und b_2h angegeben. Betrachten wir erst den Gehalt an Benzoësäure der beiden Schichten, also Fig. 11. In h sind beide Schichten identisch, bei höheren Temperaturen nimmt jedoch, wie aus der Fig. ersichtlich, der Benzoësäuregehalt in Schicht L_v (Kurve hb_1) ab, in Schicht L_c (Kurve hb_2) zu. Beide Kurven enden in den Punkten b_1 und b_2, welche den Gehalt an Benzoësäure der beiden Schichten angeben, welche im System Wasser—Benzoësäure mit fester Benzoësäure in Gleichgewicht sein können.

Fig. 12 giebt den Nitrilgehalt der beiden Schichten an; wir erhalten die zwei Kurven hb_1 und hmb_2. In h haben die beiden Schichten denselben Nitrilgehalt, da sie da identisch sind; bei höheren Temperaturen nimmt in L_v (Kurve hb_1) der Nitrilgehalt fortwährend ab: anders ist es jedoch in der Schicht L_c, welche durch die Kurve hmb_2 angegeben wird. Erst nimmt, wie aus der Figur zu sehen, der Nitrilgehalt zu, erreicht in m sein Maximum und nimmt dann weiter ab. Dass die beiden Punkte b_1 und b_2 in der Fig. 12 auf der Achse WT liegen müssen, ist auch leicht einzusehen, denn bei der Temperatur, bei der das Gleichgewicht $B + L_v + L_c$ verschwindet, erhalten diese beiden Schichten nur noch allein Wasser und Benzoësäure und kein Nitril mehr.

Mit Hilfe der vorhergehenden Betrachtungen kann man sich wohl den Körper denken, welcher die erhaltenen Gleichgewichte angiebt. Fig. 2 ist eine Projektion auf dem Dreieck WNB; die Figuren 11 und 12 sind perspektivische Projektionen, während die anderen Figuren 3—10, nämlich die Isothermen, die Schnittkurven sind mit Flächen senkrecht auf der Temperaturachse.

Leiden, März 1898, Anorgan. chem. Laboratorium der Universität.

Chemisches Gleichgewicht und elektromotorische Kraft.

Von

Carl Knüpffer.

(Mit 4 Figuren im Text.)

A. Einleitung. — B. I. Isotherme Beziehung zwischen Gleichgewichtskonstante und elektromotorischer Kraft. 1. Chemisches Gleichgewicht. a. Analytische Bestimmungsmethode. b. Messung der chemischen Gleichgewichtskonstante. 2. Die elektromotorische Kraft. a. Elektrische Messmethode. b. Messung der elektromotorischen Kraft der Kette. 3. Vergleich der Resultate. — II. Der Temperaturkoëffizient. 1. Thermochemische Messungen. 2. Der Temperaturkoëffizient a. der chemischen Gleichgewichtskonstanten, b. der elektromotorischen Kraft. 3. Beziehungen zwischen den erhaltenen Resultaten. 3a. Polwechsel. — C. Zusammenfassung und Schluss.

Einleitung.

In den letzten 20 Jahren hat das Studium der Beziehungen chemischer Umsetzung und elektrischer Energie in einem galvanischen Element ganz bedeutende Fortschritte gemacht. — Es ist einesteils auf rein thermodynamischem Wege eine Beziehung zwischen Gleichgewichtskonstante und elektromotorischer Kraft aufgestellt worden, und andererseits ist experimentell und theoretisch bewiesen worden, dass die Wärmetönung, die man bei der chemischen Änderung des Systems im Element erhielt, sich nicht immer vollständig in elektrische Energie umsetzte, dass mithin die Wärmetönung kein Äquivalent für die elektrische Energie darstellte. Ja, man fand, dass es Elemente giebt, die sogar mehr elektrische Energie liefern, als der Wärmetönung des chemischen Umsatzes entspricht. —

In diesen beiden Fragen ist Helmholtz bahnbrechend vorgegangen, wenn er auch in Bezug auf die Wärmetönung als Mass der elektrischen Energie zuerst auch der früheren Auffassung zustimmte (1847), welcher Ansicht auch W. Thomson war; die Thomsonsche Regel, nach welcher chemische Energie vollständig in elektrische übergehen sollte, trifft bekanntlich beim Daniell-Element beinahe zu (berechnet 1·08 und gefunden 1·09 bis 1·10 Volt), während sich bei der Untersuchung anderer Ketten besonders durch Braun[1]) grosse Differenzen herausstellten, so

[1]) Wied. Ann. **17**, 593 (1882).

dass Gibbs[1]), Helmholtz[2]); van't Hoff[3]) und andere die Thomsonsche Regel fallen lassen mussten, an deren Stelle die Helmholtz-Gibbssche Gleichung:

$$\pi - q = T\frac{d\pi}{dT}$$

trat. Experimentell bestätigt wurde diese zunächst von Czapski[4]), dann aber auch von Gockel[5]), Jahn[6]) und ausser anderen Forschern neuerdings von St. Bugarszky[7]).

Was nun die erste Frage, die Vorausberechnung der elektromotorischen Kraft, betrifft, so ist auch hier Helmholtz[8]) zunächst zu nennen. Er berechnete die elektromotorische Kraft aus der Dampfspannung und den Hittorfschen Überführungszahlen in Konzentrationsketten; sodann untersuchte er zwei gegeneinander geschaltete Kalomelketten[9]), die auch von Moser[10]) experimentell geprüft wurden.

Hier will ich bemerken, dass wir hier wie auch später anstatt von elektrischer Energie von elektromotorischer Kraft π reden können, wenn wir berücksichtigen, dass ersterer Ausdruck durch $\pi \times F$ charakterisiert ist, und F, die Anzahl Coulombs, als an äquivalente Stoffmengen gebunden, als Konstante behandelt werden kann.

Von den Arbeiten, die chemisches Gleichgewicht zum Gegenstande hatten, ist die Abhandlung von G. Tammann[11]) und W. Nernst[11]) zu nennen: Über die Maximaltension, mit welcher Wasserstoff aus Lösungen durch Metalle in Freiheit gesetzt wird." N. N. Beketoff[12]) hatte vorher schon die Drucke zu bestimmen gesucht, die man Wasserstoff erteilen musste, damit derselbe die Metalle aus den Lösungen treiben konnte. Einschlägige Arbeiten sind auch von C. Brunner[13]) und

---

[1]) Thermodynamische Studien. Übersetzt v. Ostwald.

[2]) Sitzungsberichte der Berl. Akademie (1882), 22.

[3]) Études de dynam. chimique (1884), 202. Deutsch (2. Aufl.) von E. Cohen. S. 260. — Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar **21**, Nr. 17 (1886). Lois de l'équ. chimique, Conditions électr. S. 56.

[4]) Wied. Ann. **21**, 209 (1884).

[5]) Wied. Ann. **24**, 618 (1885).

[6]) Wied. Ann. **28**, 21 u. 491 (1886).

[7]) Zeitschr. f. anorg. Chemie (3) **14**, 145.

[8]) Gesammelte Abhandlungen I, 840.

[9]) Gesammelte Abhandl. II, 979.

[10]) Wied. Ann. **14**, 61 (1881).

[11]) Diese Zeitschr. **9**, 1 (1892).

[12]) Compt. rend. **48**, 442 (1859).

[13]) Pogg. Ann. **122**, 153 (1864).

Cailletet[1]) gemacht worden. Der wesentliche Unterschied, wie Nernst und Tammann und Cailletet im Gegensatze zu den anderen genannten Forschern ihre Aufgabe auffassten, ist der, dass erstere Metalle in Säurelösungen tauchten und nun den zunehmenden Druck des frei werdenden Wasserstoffs bestimmen wollten, während Beketoff und Brunner Wasserstoff in die Lösung brachten, beziehungsweise unter bekanntem Druck hineinpressten, bis die Metalle sich auszuscheiden begannen. Die Drucke waren äusserst verschieden; so genügte zur Abscheidung des Metalles bei einem Versuch von Brunner das Durchleiten von Wasserstoff durch eine verdünnte Lösung von Silbernitrat, von Platinchlorid und Palladiumchlorid. Auch Versuche mit Natriumamalgam und seinen Salzlösungen ergaben scheinbar Gleichgewichtszustände (Cailletet); doch ist in diesen Arbeiten ein quantitativer Vergleich zwischen Theorie und Versuch nicht möglich. Dagegen konnte B. Neumann[2]) zeigen, dass die Metalle und der Wasserstoff sich elektromotorisch in dieselbe Reihenfolge einordnen, welche sie bei ihrer gegenseitigen chemischen Verdrängung zeigen.

Nach diesen Arbeiten ist hervorzuheben die Untersuchung von Ostwald[3]), die insofern ganz besonders wichtig ist, als sie zum ersten Male auf von einander unabhängigen Wegen die chemische Gleichgewichtskonstante und die entsprechende elektrische Gleichgewichtskonstante feststellte und in Übereinstimmung fand. Ostwald untersuchte eine Säure — Alkalikette, bei der Wasserstoff die Elektroden bildete, und die mithin auf eine H-Ionenkonzentrationskette hinauslief. Ostwald bestimmte einesteils die Potentialdifferenzen und aus diesen die Konzentrationsverhältnisse, bei denen $\pi = 0$ sein musste, andererseits auf anderem Wege mittels Leitfähigkeitsmessungen nach Kohlrausch und anderen Daten die Konzentrationen der Ionen, bei denen das System sich auch im chemischen Gleichgewicht befand[4]). Die bei dem Vorgange in Frage kommende Reaktion ist eine reine Ionenreaktion und verläuft nach dem Schema:

$$H' + OH' = H_2O.$$

[1]) Compt. rend. **68**, 395 (1869).

[2]) Diese Zeitschr. **14**, 193 (1894).

[3]) Diese Zeitschr. **11**, 521.

[4]) Vergl. auch Arrhenius, Diese Zeitschr. **11**, 825. — Wijs, Diese Zeitschrift **11**, 492 und **12**, 514. — Bredig, Diese Zeitschr. **11**, 521. — van Laar, Diese Zeitschrift **12**, 742 und **13**, 736. — Nernst, Diese Zeitschrift **11**, 349. — Kohlrausch und Heydweiller, Diese Zeitschr. **14**, 317. — van't Hoff, Berl. Ber. **27**, 19. — Löwenherz, Diese Zeitschr. **20**, 293.

Es sei erwähnt, dass bei einer früher von Helmholtz[1]) untersuchten Anordnung, H_2 = Elektrode, Schwefelsäure, O_2 = Elektrode, die Reaktion in anderer Weise verläuft, nämlich nach der Gleichung:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O;$$

für diese ist die chemische Gleichgewichtskonstante nicht bekannt und deswegen der angestrebte Vergleich nicht möglich. Ebenfalls chemisches Gleichgewicht und elektromotorische Kraft hatte die gemeinschaftliche Untersuchung von E. Cohen[2]) und G. Bredig[2]) zum Gegenstande; sie bestimmten chemisch und elektrisch die Umwandlungstemperatur von $Na_2SO_4 + 10H_2O$ in Na_2SO_4, ferner auch die Arbeit von R. Luther[3]), sowie eine theoretische Notiz von A. H. Bucherer[3]) für das Gleichgewicht in verschiedenen Lösungsmitteln.

Eine sozusagen rein chemische Umsetzung, deren Gleichgewichtskonstante sich mit der gewöhnlichen Messmethode, der chemischen Analyse, hätte feststellen lassen können und zugleich ein reversibeles galvanisches Element geliefert hätte, war bisher nicht bekannt, falls man nicht die elektrometrischen Löslichkeitsbestimmungen nach Ostwald-Goodwin[4]) in Konzentrationsketten hierher rechnen will.

Ich stellte mir deshalb auf Anregung und unter Leitung von Dr. G. Bredig die Aufgabe, eine chemische Umsetzung, deren Gleichgewicht sich sowohl chemisch analytisch bestimmen lässt, und welche andererseits sich auch zum Aufbau eines umkehrbaren galvanischen Elementes eignet, zu finden, um daran die Beziehungen zwischen elektromotorischer Kraft und chemischem Gleichgewicht und den Umsatz chemischer Energie in elektrische zu studieren.

Die Reaktion, die ich ursprünglich in Untersuchung genommen hatte, und welche in einem nach folgendem Schema aufgebauten Element:

Tl-Amalgam — *ClTl* (fest) — *ClK* —— *BrK* — *BrTl* (fest) — *Tl*-Amalgam

verläuft, war:

$$\mathbf{TlCl} + KBr\,aq \rightleftarrows \mathbf{TlBr} + KCl\,aq.$$

Meine experimentellen Untersuchungen begann ich nun damit, dass ich chemisch die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion zu bestimmen suchte, indem ich einerseits festes Thalliumchlorür mit Kaliumbromid

---

[1]) Gesammelte Abhandlungen III, 109.

[2]) Diese Zeitschr. **14**, 535.

[3]) Diese Zeitschr. **19**, 529; **20**, 328; **26**, 170.

[4]) Vergl. H. M. Goodwin, Studien zur Voltaschen Kette. — Diese Zeitschr. **13**, 653. — Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie II, 1, 879.

(in wässeriger Lösung) schüttelte, dann aber auch festes Thalliumbromür mit Kaliumchloridlösung. Auf diese Weise hoffte ich, zur Kontrolle meiner Versuche die Gleichgewichtskonstante $k = \frac{C_{Br}}{C_{Cl}}$ von beiden Seiten zu erreichen, die nach anderweitigen Überlegungen (Goodwin l. c.) noch chemisch-analytisch bestimmbar erschien. Nach einer grossen Anzahl von Versuchen, bei denen ich mich der Bugarszkyschen Trennungsmethode[1]) von Chlor und Brom bediente, gelangte ich jedoch bei dieser Reaktion zu folgenden ungünstigen Resultaten:

Zunächst erhielt ich keine genügend konstanten Verhältnisse zwischen Brom und Chlor, was wahrscheinlich an der Bildung von Mischkrystallen (resp. Doppelsalzen) seinen Grund hatte, dann aber war die Gleichgewichtskonstante so klein (ungef. 0·02), dass analytische Schwierigkeiten eintraten. Nach vergeblichen Bemühungen, die Schwankungen wenigstens möglichst einzuschränken, gab ich die Untersuchung des obigen Systems auf und wählte statt Brom Rhodan. In Bezug auf Chlor und Brom hat übrigens Dr. G. Bredig, nach mündlicher Mitteilung, vor Jahren bei der analogen Reaktion:

$$2\,ClKaq + \mathbf{PbBr_2} \rightleftarrows 2\,BrKaq + \mathbf{PbCl_2}$$

mit ähnlichen Übelständen zu kämpfen gehabt.

Ich wählte nunmehr[2]) die Reaktion:

$$\mathbf{TlCl} + KSCNaq \rightleftarrows \mathbf{TlSCN} + KClaq,$$

und hier ergab ein Vorversuch, in welchem ich auch die Gleichgewichtskonstante chemisch analytisch nach Schütteln von Chlorthallium (fest) und Rhodankaliumlösung ermittelte, $\frac{c_{Cl}}{c_{SCN}} = 1{\cdot}00$; durch einen anderen entsprechenden Schüttelversuch von Rhodanthallium (fest) und Chlorkaliumlösung erhielt ich 1·04 für $k = \frac{c_{Cl}}{c_{SCN}}$; demnach hätte bei derselben Temperatur ein galvanisches Element, wie ich später begründen werde, bei Gleichheit der Konzentration der Kaliumsalze, ungefähr die elektromotorische Kraft $\pi = 0$ geben müssen: ein Handversuch ergab $\pi = +\,0{\cdot}008$ Volt. Nun hoffte ich, ein für meine Zwecke verwendbares System erhalten zu haben, was sich auch bestätigt hat.

Hier will ich hervorheben, dass im Sinne der Arrheniusschen Dissociationstheorie der Umsatz sich wie nachstehend formulieren lässt:

$$\mathbf{TlCl} + SCN' = \mathbf{TlSCN} + Cl'.$$

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **10**, 387.

[2]) Vgl. Löslichkeitsbestimmungen von A. A. Noyes und Ch. S. Abbot, Diese Zeitschr. **16**, 125.

Es besteht hiernach die Reaktion in der Einwirkung von in Lösung vorhandenen Rhodanionen auf festes Chlorthallium unter Bildung von Chlorionen und Ausfällung von festem Rhodanthallium, wenn die Reaktion von links nach rechts verläuft, oder im entgegengesetzten Vorgange, wenn bei geeignet gewählten Konzentrationen der Umsatz von rechts nach links vor sich geht.

Gehen wir nun auf die Beziehungen zwischen elektromotorischer Kraft und chemischem Gleichgewicht näher ein, so sind wir ausser auf Helmholtz auf die fundamentalen theoretischen Ableitungen von van't Hoff, wie er sie uns in seinen „Lois de l'équilibre chimique" giebt, hingewiesen.

I. Isotherme Beziehung zwischen Gleichgewichtskonstante und elektromotorischer Kraft.

Bevor ich nunmehr meine genaueren Versuche und deren Resultate mitteile, will ich erst mit Hilfe der van't Hoffschen Ableitungsweise versuchen, die Reaktionsisotherme für den vorliegenden Fall zu geben.

Ableitung der Reaktionsisotherme[1]).

Führen wir zur Ableitung obiger Beziehung nachfolgenden isothermen Kreisprozess aus:

Gegeben sei eine Lösung von Rhodanionen mit der Konzentration SCN_a und ausserdem festes Chlorthallium. Wir bringen isotherm und umkehrbar zunächst ein Mol Rhodanionen von der Konzentration SCN_a auf die Konzentration 1·00, wobei wir bekanntlich die Arbeit $RT\ln\frac{SCN_a}{1}$ gewinnen (I). Nun lassen wir ein Mol Rhodanionen sich mit dem festen Chlorthallium umsetzen in ein Mol Chlorionen, d. h. wir bringen mittels einer geeigneten Vorrichtung (etwa halbdurchlässiger Wände) die bezeichnete Menge der ersteren von der Konzentration 1 auf die Konzentration im Gleichgewichtssystem, welche wir mit SCN_k bezeichnen wollen, lassen hier alsdann die Reaktion:

$$SCN' + \mathrm{TlCl} = Cl' + \mathrm{TlSCN}$$

unter Einwirkung der festen Phasen stattfinden und führen gleichzeitig ein Mol Chlorionen von der Konzentration Cl_k aus dem Gleichgewichtssystem auf dieselbe umkehrbare Weise auf die Konzentration 1 über; die zu gewinnenden Arbeiten sind (II) $RT\ln\frac{1}{SCN_k}$ und (III) $RT\ln\frac{Cl_k}{1}$.

[1]) Nernst, Lehrbuch 510.

Jetzt bringen wir die Chlorionen von der Konzentration 1 auf die Konzentration Cl_a, was mit einem Gewinn an Arbeit des Betrages (IV) $RT \ln \frac{1}{Cl_a}$ verbunden ist. Wollen wir auf den Anfangspunkt zurückkehren, indem wir in einer geeignet gewählten galvanischen Kombination mit der elektromotorischen Kraft π ein Mol Chlorionen von der Konzentration Cl_a mit der festen Phase Rhodanthallium sich umsetzen lassen, in ein Mol Rhodanionen von der Konzentration SCN_a und festes Chlorthallium, so müssen wir die Arbeit $F.\pi$ aufwenden (V). (F bedeutet hier die Faradaysche Konstante 96540 Coul. für 1 g-Äquivalent.) Da in einem isothermen und umkehrbaren Kreisprozess die Summe aller dabei auftretenden Arbeitsgrössen gleich 0 ist, so haben wir die Beziehung $I + II + III + IV + V = 0$, also:

$$0 = -F\pi + RT.\ln \frac{SCN_a}{1} + RT.\ln \frac{1}{SCN_k} + RT.\ln \frac{Cl_k}{1} + RT.\ln \frac{1}{Cl_a}.$$

oder:

$$F\pi = RT.\ln \frac{Cl_k}{SCN_k} + RT.\ln \frac{SCN_a}{Cl_a} = RT.\left(\ln \frac{Cl_k}{SCN_k} - \ln \frac{Cl_a}{SCN_a}\right),$$

oder:

$$F.\pi = RT.\ln \frac{k}{a}.$$

Hierin bedeutet k das Konzentrationsverhältnis von Chlorionen zu Rhodanionen im Gleichgewicht bei der Temperatur T, also die Gleichgewichtskonstante der Reaktion, und a das Verhältnis von beliebig gewählten Konzentrationen von Chlorionen und Rhodanionen speziell, wie wir sie in den später zu verwendenden elektrischen Ketten wählen werden.

Zu demselben Resultate kommt man, wenn man von dem Prinzip der virtuellen Energieänderung Gebrauch macht[1]):

Bezeichnen wir eine unbegrenzt kleine elektrische Energieänderung mit $Fd\pi$, so ist dieselbe gleich der osmotischen, da nach dem Prinzip der virtuellen Gleichgewichtsverschiebung die Gesamtänderung gleich 0 sein muss. Daraus folgt nun:

$$-Fd\pi = RT\frac{dc_{Cl}}{c_{Cl}} - RT\frac{dc_{SCN}}{c_{SCN}},$$

oder nach Integration:

$$-F\pi = RT\ln \frac{c_{Cl}}{c_{SCN}} + A,$$

mithin bei $\pi = 0$, also im Gleichgewicht:

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II[1], 25 u. 827.

$$A = - RT \ln \frac{Cl_k}{SCN_k},$$

d. h.
$$A = - RT \ln k.$$

Folglich ist:

$$F\pi = RT \ln k - RT \ln \frac{Cl_a}{SCN_a} = RT \ln \frac{k}{a},$$

wie bereits oben erhalten wurde.

Ein dem entsprechendes Element kann man sich etwa so aufgebaut denken:

Tl-Amalgam — *TlCl* — *KCl* $\overset{\text{Heber}}{\text{———}}$ *KSCN* — *TlSCN* — *Tl*-Amalgam
(Elektrode) (Depolaris.) (Elektrolyt) (Elektrolyt) (Depolarisator) (Elektrode).

1. Chemisches Gleichgewicht.

Es handelt sich zunächst um die Ermittelung desjenigen Konzentrationsverhältnisses von Chlorionen zu Rhodanionen, bei welchem das System bei bestimmter Temperatur sich in Ruhe befindet, oder, in der dynamischen Auffassungsweise des Gleichgewichtszustandes ausgedrückt, die Umsatzgeschwindigkeit in beiden Richtungen gleich gross ist.

Um dies Verhältnis k zu bestimmen, bedurfte es einer Bestimmungsmethode von Chlor neben Rhodan. Es wurde, wie besonders hervorgehoben sein mag, mit Konzentrationen gearbeitet, für welche angenommen werden kann, dass bei denselben die Salze nahezu vollständig oder in gleichem Grade dissociiert sind, so dass das analytisch gemessene Verhältnis der gelösten Salzmengen gleich oder wenigstens nicht erheblich verschieden von dem Verhältnisse der Ionen ist.

a. Analytische Bestimmungsweise von Chlor neben Rhodan.

Eine grosse Anzahl von Chlor- und Brombestimmungen, die ich nach der Bugarszkyschen[1]) Trennungsmethode ausführte, wobei ich letztere eingehend auf ihre Anwendbarkeit untersuchte, zeigte mir, dass in der That Jodsäure auf Chlorkalium- und Chlornatriumlösungen, wenn die Konzentrationen in den von Bugarszky angegebenen Grenzen gehalten werden, keinen Einfluss hat. — Meine ersten Versuche bezogen sich auf die oben erwähnten Chlorverbindungen bei Abwesenheit von Brom.

Als ich nun aus den weiter oben angegebenen Gründen von der Untersuchung der Chlor-Bromverbindungen absehen musste, hingegen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **10**, 387.

einer Bestimmungsmethode von Chlor und Rhodan bedurfte, sah ich mich nach einer solchen um.

Alle bisherigen Methoden waren teilweise quantitativ nicht ganz zuverlässig, teils zeitraubend und kompliziert. Die meisten Bestimmungen liefen auf Oxydation des Rhodans zu Schwefelsäure und Blausäure hinaus und Wägung als Baryumsulfat. Ferner Fällung des Rhodans als Kupferrhodanür. Auch die verschiedene Löslichkeit ist zur Trennung benutzt worden; so liegt uns in der Arbeit von W. H. Krug[1]) und K. P. M. Ebroy[1]) die verschiedene Löslichkeit von verschiedenen Salzen in Aceton vor, wobei neben anderen angegeben ist: Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium — unlöslich, dagegen: Rhodankalium und Rhodanammonium — leichtlöslich. — Fresenius[2]) giebt die verschiedene Löslichkeit der Silbersalze in Schwefelsäure (halbkonzentriert) an. —

Andererseits wird schon vielfach auf Jodsäure als Oxydationsmittel aufmerksam gemacht, und schon 1873 giebt F. Mohr[3]) als reduzierendes Mittel für Jodsäure Rhodankalium an. — C. Meinicke[4]) empfiehlt als Urmass von ausgedehntester Anwendung Kaliumbijodat, $KH(JO_3)_2$. Dieses Salz schlug auch C. v. Than[5]) vor. — Zur Titration mit Thiosulfat muss die Kaliumbijodatlösung angesäuert werden, wodurch wir Jodsäure erhalten, und diese dann mit überschüssigem Jodkalium versetzt werden. Die Reaktionsgleichung würde lauten:

$$KH(JO_3)_2 + 10\,KJ + 11\,HCl = 11\,KCl + 6\,H_2O + 6\,J_2$$

Than selbst schon zieht zum Ansäuern Schwefelsäure der Salzsäure vor.

Was das Rhodan betrifft, ist es, wie gesagt, vielfach gewichtsanalytisch, mittels Baryumsulfat bestimmt worden, so auch von H. Abt[6]); dieser Autor sagt zum Schluss: „Es liesse sich eine massanalytische Methode daraufhin gründen, aber die freiwerdende Blausäure ist ein Übelstand". — Dieser Übelstand bezog sich aber, wie ich später fand, nicht auf die analytischen Resultate, sondern wohl auf die Giftigkeit der Blausäure.

Der leitende Gedanke meiner Bestimmungsmethode von Chlor und Rhodan in wässeriger Lösung war nun folgender: In einer gegebenen Chlornatrium-Rhodannatriumlösung oxydierte ich mit Jodsäure, $KH(JO_3)_2 + H_2SO_4$, die Rhodanwasserstoffsäure zu Blausäure, vertrieb

[1]) Journ. of anal. and applied chim. **6**, 184.
[2]) **12**, 370.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **18**, 281.
[4]) Chemikerzeitung **19**, 2 und Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 338.
[5]) Mitteil. der kgl. ungar. naturw. Ges. **1**, 67.
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 3258.

durch Kochen letztere, wie auch das durch Reduktion der Jodsäure freiwerdende Jod und bestimmte das nachbleibende Chlor nach Volhard. Andererseits titrierte ich eine gleiche Menge der ursprünglichen Mischung mit Silbernitrat und erhielt so den Chlor- + Rhodangehalt der Lösung. Meine Untersuchungen, die nur das Ziel hatten, das Verhältnis von Chlor zu Rhodan festzustellen, ergaben also letzteres durch die Formel:

$$\frac{(Cl + SCN) - SCN}{(Cl + SCN) - Cl} = \frac{Cl}{SCN}.$$

Die Analysen wurden folgendermassen ausgeführt: Nachdem ich mir mittels $^1/_{10}$-norm. Chlornatrium und $^1/_{10}$-norm. Silbernitrat eine $^1/_{10}$-norm. Chlorkalium- und $^1/_{10}$-norm. Rhodankaliumlösung hergestellt hatte, brachte ich mit vorher genau kalibrierten Pipetten bestimmte Mengen dieser Lösung in einen Rundkolben von etwa 300 ccm Rauminhalt. Die Mischung der beiden Lösungen verdünnte ich um das ca. Dreifache. Desgleichen hatte ich mir vorher eine $^1/_{120}$-Molekularlösung von saurem jodsauren Kalium bereitet, indem ich 3,249 g des Salzes im Liter auflöste: ich wählte diese Konzentration, weil sie einer $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung äquivalent ist, und ich auch einige Bestimmungen der bei der Oxydation nachbleibenden Jodsäure mit Hilfe einer $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung ausführte[1]).

Im allgemeinen beschränkte ich aber meine Versuche, wie schon gesagt, auf die Bestimmung des durch die Jodsäure nicht angegriffenen Chlors.

Meiner Mischung im Rundkolben fügte ich nun stets Kaliumbijodatlösung und zwar etwa das zehnfache Volumen der in den Kolben pipet-

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit will ich noch bemerken, dass mir einige Versuche, bei denen ich gemessene Mengen Jodsäure anwandte und durch Titrieren des Überschusses mit Thiosulfat die zur Oxydation des Rhodans verbrauchte Jodsäure feststellte, folgendes ergaben:

8·2 ccm Kaliumbijodat, mit Schwefelsäure angesäuert, oxydierten 1 ccm Rhodankaliumlösung, also:

$$8{\cdot}2\ \frac{KHJO_3)_2}{120}\ \text{brauchten}\ 1\ \frac{KSCN}{10}$$

oder:

$$2\,JO_3 \quad - \quad 1{\cdot}45\,SCN,$$

was etwa der Gleichung:

$$14\,HJO_3 + 10\,HSCN = 7\,J_2 + 10\,H_2SO_4 + 5(CN)_2 + 2\,H_2O$$

entsprechen dürfte. — Nehmen wir hingegen Jodsäure nicht im Überschuss, so haben wir es vermutlich, indem die Oxydation unvollständig ist, mit nachstehender Reaktionsgleichung zu thun:

$$6\,HJO_3 + 5\,HSCN + 2\,H_2O = 3\,J_2 + 5\,HCN + 5\,H_2SO_4.$$

tierten Rhodanlösung bei und säuerte hierauf die ganze Mischung mit verdünnter Schwefelsäure ziemlich stark an: sogleich trat Gelb- bis Braunfärbung durch Jodausscheidung ein. Hierauf vertrieb ich durch ca. 10 Minuten langes Kochen die Zersetzungsprodukte, bis wieder Farblosigkeit eingetreten war; ein weiterer Zusatz von Jodsäure überzeugte mich schnell, ob noch unzersetztes Rhodan in der Lösung war.

Hatte ich alles Rhodan zerstört und die Zersetzungsprodukte vertrieben, was ich mit Stärkepapier prüfte, so fügte ich der wasserklaren Lösung einige ccm 5 %ige schweflige Säure hinzu und machte mit Natriumnitritlösung aus dem gebildeten Jodwasserstoff das Jod frei, das ich nun ebenfalls durch Kochen vertrieb, welcher Prozess nur wenige Minuten in Anspruch nahm. War auch jetzt wieder die Lösung farblos geworden und Jod nicht mehr zu konstatieren, so brachte ich meinen Kolben zum Abkühlen in ein Wasserbad von Zimmertemperatur und titrierte darauf meine Chlorionen enthaltende Lösung nach Volhard mit Silbernitrat. So bestimmte ich in meinem ursprünglich hergestellten Gemisch von Chlor und Rhodan den Chlorgehalt.

Ein gleiches Volumen derselben Mischung titrierte ich direkt nach Volhard mit Silbernitrat und erhielt somit den Chlor- + Rhodangehalt. Durch Subtraktion des Chlors ergab sich das Rhodan. Die ganze Analyse, sowohl die des Chlors wie auch die des Chlor + Rhodan dauerte durchschnittlich 30—45 Minuten.

Bemerken will ich noch, dass zum schliesslichen Oxydieren des gebildeten Jodwasserstoffs nicht unbedingt Natriumnitrit nötig ist, da die noch vorhandene überschüssige Jodsäure die Oxydation selbst besorgt: man hat nur bei der Reduktion vorsichtig (tropfenweise) die schweflige Säure hinzuzusetzen: die gebildete Jodwasserstoffmenge wird sofort zu Jod oxydiert; entfernt man letzteres durch Kochen und fügt wieder schweflige Säure hinzu (höchstens bis zum Maximum der Braunfärbung) und wiederholt den Prozess, bis keine Jodausscheidung mehr auftritt, so ist alle Jodsäure wie auch der Jodwasserstoff zerstört und das Jod vertrieben[1]).

Schneller und sicherer lässt sich natürlich der Endzustand erreichen, wenn man bei der Reduktion von vorn herein einen kleinen Überschuss von schwefliger Säure verwendet, was man an der Entfärbung der vorübergehenden Bräunung sieht, und dann sogleich mit Natriumnitrit den gebildeten Jodwasserstoff zu Jod oxydiert.

[1]) Beide Vorgänge lassen sich etwa so formulieren:

$$HJO_3 + 3H_2SO_3 = HJ + 3H_2SO_4$$
$$HJO_3 + 5HJ \quad = 3J_2 + 3H_2O.$$

Beim schliesslichen Titrieren nach Volhard ist es durchaus zu empfehlen, da man zuletzt durch die verschiedenen Prozesse es mit recht verdünnten Lösungen zu thun hat, das Chlorsilber durch Filtrieren zu entfernen, bevor man mit Rhodanlösung das überschüssige Silbernitrat zurücktitriert. Etwa 30 Analysen ergaben mir ohne Filtrieren zu wenig Chlor, resp. einen nicht bleibenden Umschlag. Dieser Übelstand beruht bekanntlich auf der wenn auch geringen Umsetzung des Chlorsilbers mit dem Rhodaneisen.

Meine nunmehr zur Kontrolle der Methode angestellten Versuche ergaben folgende Resultate:

Tabelle 1.

Nr.	Zusatz von *KSCN*	Genommenes *KCl*	Gefundenes *KCl*
1	1 ccm	10·00 ccm	9·98 ccm
2	1	10·00	9·99
3	10	10·00	9·98
4	10	10·00	10·01
5	10	10·00	10·05
6	10	1·00	1·05
7	10	1·00	1·05

b. Messung der chemischen Gleichgewichtskonstante.

Bei derselben verfuhr ich in nachstehender Weise: eine ca. 25 l fassende, aus starkem Zinkblech gefertigte Wanne diente mir durch angebrachten Toluolregulator nach Ostwald als Thermostat. In der halben Höhe befand sich ein Rührwerk, das zugleich geeignet war, die Flaschen mit den zu untersuchenden Substanzen aufzunehmen. Die nähere Beschreibung des Apparates finden wir bei Noyes[1]). Zum Schutze gegen äussere Temperatureinflüsse umgab ich die ganze Wanne mit einer Schicht von Asbestpapier und diese wiederum mit einer ca. 4 mm dicken Schicht von Filz. Ferner versah ich den Apparat mit einem Zinkblechdeckel, der ebenfalls mit Filz belegt war und nur die notwendigsten Öffnungen für Transmissionsriemen u. dergl. enthielt.

Als Motor des Schüttelwerkes diente mir ein kleiner Heinricischer Elektromotor zu 6 Watt. Meine Löslichkeitsversuche stellte ich bei 39·9°, 20° und 0·8° an.

Bei 39·9° verwandte ich den Apparat so, wie ich ihn soeben beschrieben, und konnte durch Wochen nur Schwankungen innerhalb 0·1°, also von $^1/_{100}$-Graden, feststellen; grösser waren natürlich die Temperaturschwankungen bei dem Herausnehmen der Flaschen; doch da sich

[1]) Diese Zeitschr. 9, 606.

der Apparat in dem Moment in Ruhe befand, so war die dadurch stattfindende eventuelle Umsetzung nicht merklich.

Für die bei 20° im Sommer ausgeführten Versuche brachte ich in die Wanne ein 5 m langes Bleirohr, das vom Rührwerk möglichst gleich weit überall entfernt war, und durch das ich Wasserleitungswasser von ca. 12° strömen liess. Die Heizung behielt ich bei. Hier liess sich die Temperatur am schwierigsten konstant halten; die Schwankungen spielten in Zehntelgraden.

Zu einer ziemlich konstanten Temperatur von 0·9°—0·7° gelangte ich auf folgende Weise: Nachdem ich das Kühlrohr entfernt hatte, brachte ich innerhalb der Wanne auf beiden Seiten des Rührwerks zwei stark durchlöcherte Zinkblechwände an und füllte die beiden so entstandenen Räume der Wanne mit zerstossenem Eis an, das auf diese Weise mit dem das Rührwerk umgebenden Wasser in inniger Berührung stand. Die Heizflamme entfernte ich natürlich und schob statt derselben ein Gefäss mit einer Eis-Steinsalzmischung von — 10° unter die Wanne. Das Eis in der Wanne brauchte ich erst nach 3—4 Stunden zu erneuern, resp. nachzufüllen.

Was den Flascheninhalt betrifft, so liess ich stets drei zugleich rotieren, und zwar enthielt, um den Gleichgewichtszustand von beiden Seiten zu erreichen,

Flasche I: 200 ccm $^1/_{10}$ *KSCN* + 10 g *TlCl* (fest)
Flasche II: 200 ccm $^1/_{10}$ *KCl* + 10 g *TlSCN* (fest)
Flasche III: 100 ccm $^1/_{10}$ *KSCN* + 100 ccm $^1/_{10}$ *KCl*
+ 5 g *TlSCN* (fest) + 5 g *TlCl* (fest).

Diese Konzentrationen der Lösung behielt ich stets, bei allen Temperaturen, bei.

Den Flaschenverschluss bildeten Gummipfropfen mit darüber gespannten Gummihütchen.

Bei 40° genügte ein drei- bis vierstündiges Rotieren; bei 0° war eine längere Zeit zur Erreichung des Gleichgewichts erforderlich.

Ein zwei- bis dreimaliges Hinzugeben entsprechender fester Substanz erwies sich als praktisch, um die störende Wirkung von Inkrustation zu vermeiden.

Eine grosse Sorgfalt musste ich nach beendeter Rotation beim Entnehmen der nun zu untersuchenden Lösung anwenden: Nachdem ich die Flaschen aus dem Rührwerk entfernt und noch zwei- bis dreimal mit der Hand geschüttelt hatte, damit der Niederschlag sich am Boden sammelte und nicht etwa am Stopfen hängen bliebe, stellte ich die

Flaschen aufrecht in dasselbe Bad auf eine feste Brücke und wartete nun etwa eine halbe Stunde. Die Flüssigkeit war nun vollständig klar.

Jetzt entnahm ich mit einer stark erwärmten 50 ccm-Ausflusspipette die zu untersuchende Lösung und liess den Inhalt schnell in den bereitstehenden Rundkolben fliessen. Das Aufsaugen musste natürlich ohne Unterbrechung jedesmal geschehen, um ein Aufwirbeln des Niederschlages zu vermeiden. Jedenfalls musste die Pipette wärmer sein, als die Lösung, um vorzeitigem Auskrystallisieren der gelösten Stoffe vorzubeugen.

Die in oben angegebener Weise ausgeführten Analysen ergaben nun folgendes Gleichgewichtsverhältnis von Chlor zu Rhodan, $k = \frac{Cl_k}{SCN_k}$:

Tabelle 2.

Tabelle der chemischen Gleichgewichtskonstanten $k = \frac{Cl_k}{SCN_k}$.

Analysen bei 39·9°.			
Flasche	I	$k = 0{\cdot}84(9)$	
„	II	$k = 0{\cdot}85(1)$	
„	III	$k = 0{\cdot}84(9)$	
Analysen bei 20°.			
Flasche	I	$k = 1{\cdot}23(8)$	
„	II	$k = 1{\cdot}24(4)$	
„	III	$k = 1{\cdot}24(1)$	
Analysen bei 0·8°.			**Rotationszeit:**
Flasche	I	$k = 1{\cdot}72(5)$	8 Stunden
„	II	$k = 1{\cdot}73(4)$	
„	III	$k = 1{\cdot}71(0)$	
(Neue Füllung:)			
Flasche	I	$k = 1{\cdot}73(4)$	9 Stunden
„	II	$k = 1{\cdot}73(8)$	
„	III	$k = 1{\cdot}73(5)$	

Durch Versuche mit verschiedenen Rotationszeiten habe ich mich überzeugt, dass, wie obige Zahlen zeigen, erst nach etwa acht Stunden bei 0·8° Gleichgewicht eintrat, während bei höheren Temperaturen dasselbe bedeutend früher sich einstellte.

Die letzte Serie der Gleichgewichtskonstanten bei 0·8° halte ich für die zuverlässigste und nehme von derselben das Mittel, welches seinerseits abgerundet den Wert $k = 1{\cdot}74$ ergiebt. Als chemische Gleichgewichtskonstanten ergeben sich also für meine drei Versuchstemperaturen die Zahlen:

$$k_{39{\cdot}9^\circ} = 0{\cdot}85 \qquad k_{20{\cdot}0^\circ} = 1{\cdot}24 \qquad k_{0{\cdot}8^\circ} = 1{\cdot}74.$$

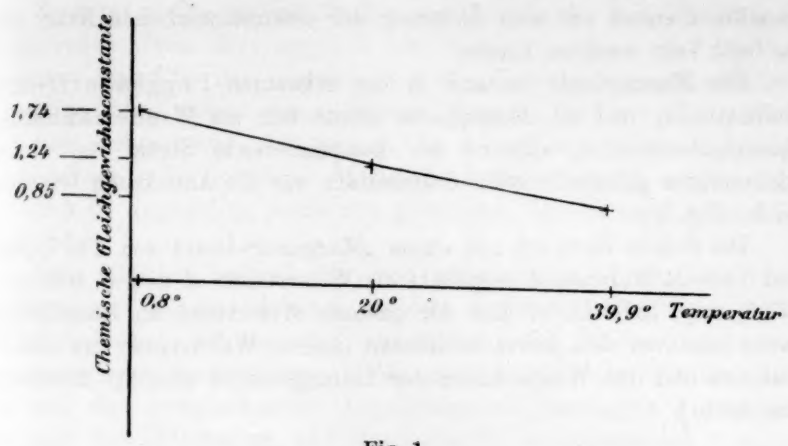


Fig. 1.

2. Die elektromotorische Kraft.

Aus der oben abgeleiteten Gleichung:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{k}{\alpha}$$

ersehen wir, dass, wenn das Verhältnis (α) der Konzentrationen der Chlor- und Rhodanionen in der Kette gleich k gemacht wird, π den Wert 0 hat. Wählen wir aber ein anderes Verhältnis, so wird nach bekannten Thatsachen eine chemische Umsetzung in dem einen oder anderen Sinne stattfinden, und die elektromotorische Kraft ist uns ein Mass der damit verbundenen Leistungsfähigkeit zu äusserer Arbeit bei konstanter Temperatur. Ist $\alpha < k$, so wird der Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung positiv, somit auch π positiv; für $\alpha > k$ wird dagegen π negativ. Es wird also bei Überschreitung des Wertes $\alpha = k$ ein Polwechsel stattfinden müssen, wenn die theoretisch abgeleitete Beziehung wirklich vorhanden ist.

Die später anzuführenden Ergebnisse meiner Messungen werden zeigen, dass dies wirklich in der erwarteten Weise zutrifft.

Es seien jedoch zunächst die nötigen Angaben vorausgeschickt über die

a. Elektrische Messmethode.

Die Vorarbeiten bestanden in einer zweckmässigen Anordnung eines genügend empfindlichen Messapparates, da ich nach mutmasslichen Schätzungen bei den verschiedenen Temperaturen für ein und

dasselbe Element nur eine Änderung der elektromotorischen Kraft von ca. 0·02 Volt erwarten konnte.

Die Messmethode bestand in der bekannten Poggendorffschen Nullmethode, und als Messapparat diente mir ein Wiedemannsches Spiegelgalvanometer, während der kompensierende Strom von einem Akkumulator geliefert wurde. Schematisch war die Anordnung folgende (siehe Fig. 2):

Die Brücke hatte ich mit einem „Manganin"-Draht von 1 m Länge und 14·95 Ω Widerstand bespannt; die Widerstände A und B betrugen 137·8, resp. 137·6 Ω, so dass der gesamte Widerstand im Hauptkreise (wenn man von dem kaum merklichen inneren Widerstande des Akkumulators und den Widerständen der Leitungsdrähte absieht) 290·35 Ω ausmachte.

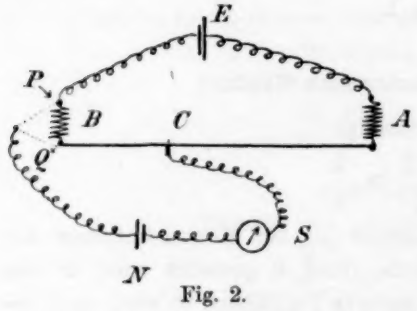


Fig. 2.

$EACBE$ = Hauptstrom; darin:
A und B = konstante Widerstände,
E = Akkumulator,
ACB = Messdraht der Brücke
$NSCQN$, resp. $NSC(B)PN$ = Nebenkreis mit dem Element N und dem Galvanometer S.

Schaltete ich nun in N ein Element von bekannter elektromotorischer Kraft ein, dessen Strom dem im Hauptkreise entgegengesetzt war und diesen mithin kompensieren konnte, so war ich in der Lage, jederzeit (vor und nach jeder Messung meiner zu untersuchenden Elemente) meinen Akkumulator auf seine Spannung zu prüfen, d. h. zu aichen. Verband ich N mit P, und wählte ich ein von mir hergestelltes Weston-Element zum Aichen, das ich vorher aus sorgfältig zubereiteten Präparaten zusammengestellt und dann mit 12 bis 15 anderen Weston-Elementen verglichen hatte, so erhielt ich die elektromotorische Kraft im Hauptkreise. Es entsprach auf der Brücke meistens 1 cm 1·047 Millivolt.

Den Nadelausschlag beobachtete ich, wie schon angedeutet, mittels Spiegel, Fernrohr und Skala.

Herstellung der Elemente.

Die zu verwendenden Salze bezog ich meist von Kahlbaum und verwandte dieselben direkt oder nach vorhergehendem Umkrystallisieren.

Zunächst stellte ich mir Thalliumamalgam in der von Goodwin[1]) angegebenen Weise dar; nur will ich hinzufügen, dass man am bequemsten ungefähr die Konzentration des Thalliums im Quecksilber feststellen kann, wenn man bekannte Mengen Thalliumsulfat nimmt und nun elektrolysiert, bis man in der Lösung mit Salzsäure keinen Niederschlag mehr erhält[2]). Meine Amalgame waren 1—2 %ig und natürlich in derselben Kette von gleichem Gehalte an den beiden Elektroden.

Mein Element bestand aus zwei grösseren, in der halben Höhe abgesprengten Reagenzröhrchen; auf dem Boden derselben befand sich Thalliumamalgam, welches mit Thalliumchlorür, resp. Rhodanthallium als Depolarisatoren beschickt war. Über diese festen Salze schichtete ich die mit den entsprechenden Depolarisatoren gesättigten Elektrolytlösungen von Chlorkalium und Rhodankalium von bekannter Konzentration und fügte denselben nun noch, um die Nernstschen „Diffusionsströme" unwirksam zu machen, nach dem Vorbilde von Bugarszky, der uns in seiner Abhandlung[3]) „Über die Änderung der freien Energie etc." eine übersichtliche, praktisch und theoretisch begründete Darlegung dieses Nernstschen Kunstgriffes giebt, auf beiden Seiten die Lösung eines indifferenten gleichionigen Elektrolyten, dessen Konzentration in Bezug auf Normalität ca. 100 mal grösser ist, als die der beiden Elektrolyte Chlorkalium und Rhodankalium. Als eine solche Elektrolytlösung, von der ich auf beiden Seiten gleich viel zusetzte, wählte ich normale Kalilauge.

Meine beiden Gläschen verband ich nun mit einem als Heber verwendbaren T-Rohr, in welches ich die verbindende Flüssigkeit aufsaugen konnte; im Heber befand sich noch ein Wattebausch. Im Boden der Gläschen, unter den Amalgamelektroden, waren Platindrähte eingeschmolzen, die die Weiterleitung vermittelten.

Da ich Verdampfung vermeiden wollte und ferner auch den Heber bei derselben Temperatur, wie das ganze Element zu halten suchte, verschloss ich die Gläschen durch Gummipfropfen, die natürlich nicht mit dem Elektrolyten in Berührung kommen durften.

Drei derartige Elemente stellte ich mir her und versah das eine mit zwei kleinen Glasrührern. Ein so ausgestattetes Element veranschau-

[1]) l. c. S. 596.

[2]) Bei höherer Stromstärke beobachtete ich Ausscheidung eines schwarzen Niederschlags, den ich für ein höheres Oxydationsprodukt des Thalliums (Tl_2O_3) hielt.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 14, 145.

licht die Fig. 3. (a = Amalgam, b = Depolarisator, c = Elektrolyt, d = massives Glas, e = Quecksilberleitung.)

Da ich Lichtwirkung auf die beiden Depolarisatoren befürchtete, überzog ich die Gläschen bis über die halbe Höhe mit schwarzem Lack und brachte dann drei derartig aufgebaute Elemente gleichzeitig mit Hilfe eines passenden Drahtgestelles ins Wasserbad so, dass der Wasserspiegel sich über dem Heber befand.

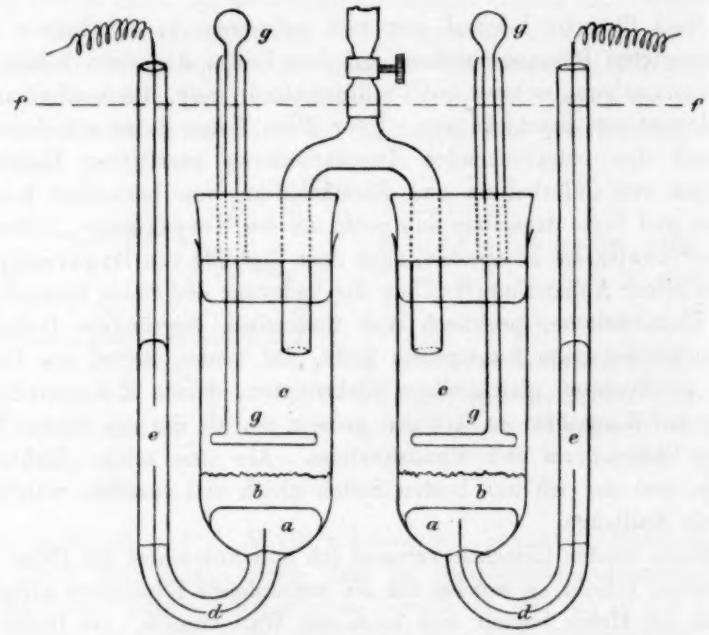


Fig. 3.

Im Nebenkreis (vergl. Fig. 2) befand sich gleichzeitig das Spiegelgalvanometer. Durch passende Wahl der Galvanometerwiderstände, resp. Windungen (ca. 200 Ω) stellte ich eine Empfindlichkeit von 10 Skalenteilen pro Millivolt her, d. h. eine Verschiebung des Schleifkontaktes C (siehe Schema Figur 2) auf der Brücke um einen Centimeter ergab einen Nadelausschlag, bei dem sich die Skala um zehn Teilstriche verschob; eine Ablesung „der $^1/_{10}$ Millivolt bot also keine weitere Schwierigkeit.

Das Element mit den Rührern benutzte ich nur, um den Einfluss der Bewegung des Elektrolyten wie auch des Depolarisators auf die elektromotorische Kraft zu prüfen: einen bleibenden Einfluss, der irgendwie regelmässig verlaufen wäre, habe ich nicht feststellen können;

nahezu dieselbe elektromotorische Kraft stellte sich nach kurzem Warten stets wieder ein, und kräftiges Rühren, selbst während der Ablesungen, zeigte nur Schwankungen von Zehntelmillivolts. Ähnliche Resultate ergaben sich beim Schütteln des ganzen Elementes, wobei natürlich die Elektroden stets vom Depolarisator bedeckt bleiben mussten.

b. Messung der elektromotorischen Kraft der Kette.

Die von mir gewählten Concentrationsverhältnisse (α) in meinen beiden Ketten I und II, welche jedesmal nach der Messung der Kette direkt bestimmt wurden, ergaben sich, wie folgt:

Tabelle 3.

Tabelle der Werte für $\alpha = \frac{Cl_\alpha}{SCN_\alpha}$.

Temperatur I	Kette I	Kette II
39·9°	0·83	1·50
20·0	0·84	1·52
0·8	0·84	1·55

Mit beiden Ketten ging ich durch die drei Temperaturen, und zwar von 39.9° durch 20° zu 0.8° über, wie auch umgekehrt.

Wir werden die elektromotorische Kraft positiv rechnen, welche, mit der Stromrichtung im Element vom Rhodan zum Chlor, mit dem Verschwinden von Rhodan- und Entstehung von Chlorionen verbunden ist.

Die chemische Reaktion, welche sich dabei abspielt, wurde dargestellt durch das Schema:

$$\mathbf{TlCl} + SCN' = \mathbf{TlSCN} + Cl'$$

Wie spätere Messungen zeigen werden, ist dieser Umsatz exothermisch, mit Abgabe von Wärme an die Umgebung verbunden.

Hatte ich vorher die positive Stromrichtung und den Faktor, mit dem ich die abgelesenen Brückencentimeter (Seite 270) multiplizieren musste, um direkt die Volts ablesen zu können, bestimmt, so ergaben die Ketten folgende Potentialdifferenzen:

Tabelle 4.

Temperatur	Werte von π in Millivolts bei	
	Kette I	Kette II
39·9°	+ 1·0	— 14·1
20·0°	+ 10·5	— 4·8
0·8°	+ 17·5	+ 3·7

Diese Werte erhielt ich aus verschiedenen Versuchsreihen, bei denen ich meine Gläschen sowohl mit den Depolarisatoren, als auch mit meinen Lösungen neu beschickt hatte. Tabellarisch zusammengefasst mögen in Tab. 5 die benutzten einzelnen Werte folgen:

Tabelle 5.

Temperatur	Werte von π in Millivolts bei Kette I	Kette II
39·9°	+ 0·8	— 14·0
	+ 1·2	— 14·2
	+ 1·1	— 14·2
20·0°	+ 10·8	— 4·8
	+ 10·7	— 4·9
	+ 10·1	— 4·8
0·8°	+ 17·4	+ 3·8
	+ 17·6	+ 3·6
	+ 17·6	+ 3·8

Bei einem und demselben Elemente machte ich die erste Ablesung 15 Minuten nach Einstellung ins Bad und dann jede halbe Stunde: in 8 bis 14 Stunden betrug die Änderung der elektromotorischen Kraft ebenfalls nur einige Zehntelmillivolt. Die Konstanz der Elemente war genügend, besonders bei den bei 39·9° angestellten Messungen, wie ja überhaupt die höheren Temperaturen bessere Resultate ergaben, wie wir es auch schon bei den chemischen Gleichgewichtskonstanten gesehen haben.

3. Vergleich und Verwertung der gewonnenen Resultate.

Die folgende Tabelle:

Tabelle 6.

Temperatur	α_1	π_1	α_2	π_2	k
39·9°	0·83	+ 1·0	1·50	— 14·1	0·85
20·0°	0·84	+ 10·5	1·52	— 4·8	1·24
0·8°	0·84	+ 17·5	1·55	+ 3·7	1·74

worin bedeuten:

α_1 = das Konzentrationsverhältnis der Kette I,
α_2 = „ „ „ „ II,
π_1 = die elektromotorische Kraft „ „ I in Millivolts,
π_2 = „ „ „ „ „ II,
k = Gleichgewichtskonstante,

zeigt, dass zunächst die (Seite 269) angedeutete Beziehung zwischen den Werten von α und der Stromrichtung vorhanden ist: für alle Werte von α, welche kleiner als k sind, hat π positive, für den umgekehrten Fall negative Werte.

Benutze ich die bekannten Werte von k und α zur Vorausberechnung von π, der elektromotorischen Kraft der Kette, so ergiebt der Vergleich der gemessenen und berechneten Resultate ein Mittel zur quantitativen Prüfung der Gleichung:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{k}{\alpha}.$$

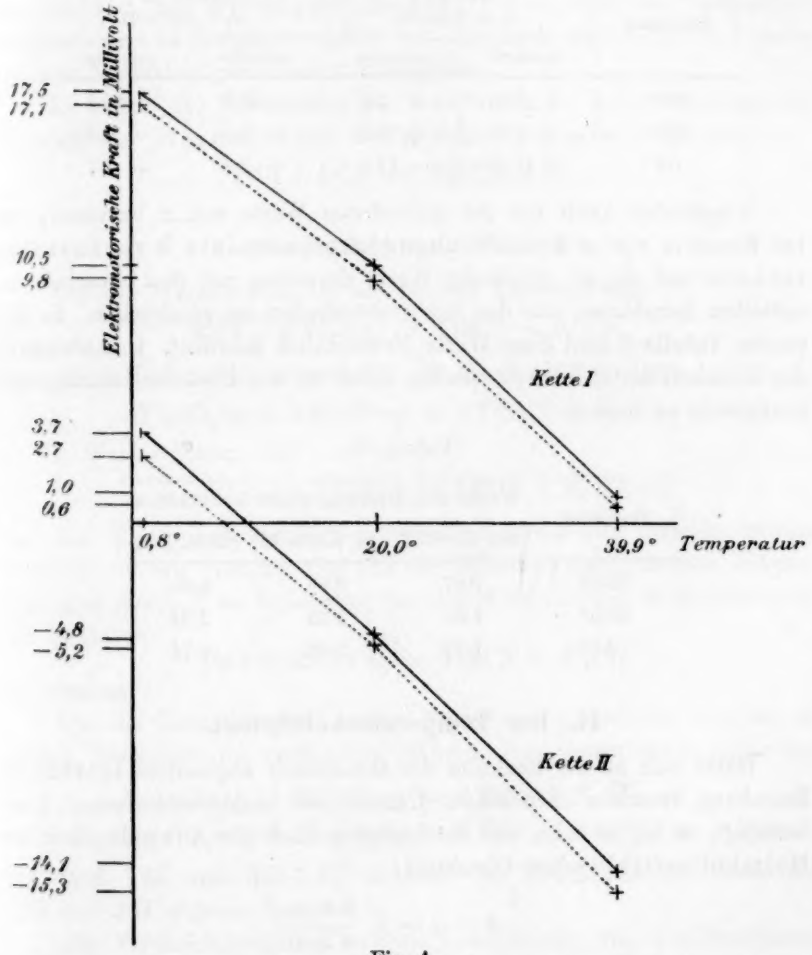


Fig. 4.

Zu dem Zwecke drücke ich R in elektrischen Einheiten aus, multipliziere mit dem Modul der Briggschen Logarithmen und setze für F 96540 ein. Der Ausdruck nimmt dann die Form an:

$$\pi = 0{\cdot}86 \,.\, 2{\cdot}302 \,.\, 10^{-4} \,.\, T \,.\, \log \frac{k}{\alpha}.$$

Die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den experimentell gefundenen wird durch folgende Tabelle 7 veranschaulicht[1]).

Tabelle 7.

Temperatur	Kette I π_1 in Millivolts		Kette II π_2 in Millivolts	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
39·9°	+ 0·6	+ 1·0	− 15·3	− 14·1
20·0°	+ 9·8	+ 10·5	− 5·2	− 4·8
0·8°	+ 17·1	+ 17·5	+ 2·7	+ 3·7

Umgekehrt kann ich die gefundenen Werte von π benutzen, um bei Kenntnis von α die Gleichgewichtskonstante k vorauszuberechnen und die so erhaltenen Werte derselben mit den chemisch ermittelten Konstanten aus den Schüttelversuchen zu vergleichen. In folgender Tabelle 8 sind diese Werte übersichtlich geordnet. In Anbetracht der Kleinheit der elektromotorischen Kraft ist die Übereinstimmung eine genügende zu nennen.

Tabelle 8.

Temperatur	Werte der Gleichgewichtskonstanten		
	aus Kette I	aus Kette II	chem. gef.
39·9°	0·87	0·88	0·85
20·0°	1·27	1·25	1·24
0·8°	1·77	1·82	1·74

II. Der Temperaturkoëffizient.

Hatte sich an der Reaktion die theoretisch abgeleitete isotherme Beziehung zwischen chemischem Umsatz und elektromotorischer Kraft bestätigt, so lag es nahe, auf die Reaktion auch die Anwendbarkeit der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung:

$$\pi - q = T \frac{d\pi}{dT}$$

und die van't Hoffsche Gleichung:

[1]) Hierbei ist zu berücksichtigen, dass ein Fehler von 2% in der Bestimmung von k oder α hier schon einen Fehler von ungefähr 1 Millivolt für π ausmacht.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

zu prüfen.

Die erstere erlaubt uns, den Temperaturkoëffizienten der elektromotorischen Kraft zu berechnen und damit eine neue Bestätigung des Zusammenhanges zwischen chemischer und elektrischer Energie zu geben. Nach der van't Hoffschen Gleichung können wir hingegen die Veränderlichkeit der Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur ermitteln und in Vergleich stellen mit den nach chemischen und elektrischen Methoden gewonnenen Resultaten.

Es bedarf zur Verwertung der Resultate nach dieser Richtung der Kenntnis der Wärmetönung der mehrfach angegebenen Reaktion:

$$\mathbf{TlCl} + SCN' = \mathbf{TlSCN} + Cl'.$$

1. Thermochemische Messungen.

Um die Wärmetönung q, die bei der Umwandlung:

$$\mathbf{TlCl} + KSCN aq \rightarrow \mathbf{TlSCN} + KCl\, aq$$

auftritt, zu bestimmen, untersuchte ich die Reaktionswärme

$$Tl_2SO_4\, aq + 2\, KSCN aq = 2\,\mathbf{TlSCN} + K_2SO_4\, aq$$

da die Warmetönung von:

$$Tl_2SO_4\, aq + 2\, KCl aq = 2\,\mathbf{TlCl} + K_2SO_4\, aq$$

aus den Thomsenschen Zahlen bereits bekannt ist; dieselbe beträgt 203 K[1]). — Ich brauche also nur die Differenz dieser beiden Wärmetönungen durch 2 zu dividieren, um die Wärmetönung in der Kette für die Reaktion:

$$\mathbf{TlCl} + KSCN aq = \mathbf{TlSCN} + KCl aq$$

zu erhalten.

Um die Zuverlässigkeit meiner später zu erhaltenden Resultate zu prüfen, bestimmte ich zwei schon bekannte Reaktionswärmen, und zwar:

$$2\, KBr aq + Tl_2SO_4\, aq = 2\,\mathbf{TlBr} + K_2SO_4\, aq$$

und

$$2\, NaCl aq + Tl_2SO_4\, aq = 2\,\mathbf{TlCl} + Na_2SO_4\, aq.$$

Ich fand 182 und 207·1 K, während die Thomsenschen Messungen 178 und 207 ergeben hatten.

Die Versuchsanordnung war die gewöhnliche, und die Berechnung stellte ich nach den im Ostwaldschen Hand- und Hilfsbuch angeführten Angaben an.

[1]) Thermochemische Untersuchungen.

Als Kalorimeter diente mir ein silberner Becher von etwa 400 ccm Gehalt und 60·68 g Gewicht. In der Gleichung:

$$q = A(t - t_a) + (B + b)(t - t_b)^1)$$

betrugen A und B je 193 und b 4·88, so dass ich die beiden Temperaturdifferenzen mit 193, resp. 198 zu multiplizieren hatte. Die Temperaturänderungen betrugen in der Regel mehr als 0·5°, die Thermometer waren in 0·02° geteilt, so dass ich 0·002° Grade schätzen konnte; die Genauigkeit der Temperaturbestimmungen betrug also etwa 0·5 %. Die angegebene Temperaturänderung erhielt ich durch Anwendung von $^1/_{100}$ Mol. Thalliumsulfat, dessen Masse sich durch Wägung bestimmen lässt.

Mit folgendem Übelstand, den ich kurz anführen will, hatte ich anfangs zu kämpfen: Um eine praktisch vollständige Fällung von Rhodanthallium zu erhalten, muss man einen ziemlich bedeutenden Überschuss von Rhodankalium nehmen; nahm ich eine nahezu äquivalente Lösung, so war eine Verdünnungswärme nicht zu bemerken, wohl aber, wenn der Überschuss ein grosser war, etwa das Zehnfache der äquimolekularen Menge betrug. Ich bestimmte daher unabhängig die Fällungswärme und dann die entsprechende Verdünnungswärme von Rhodankalium und subtrahierte letztere von ersterer, bei der ich ca. 1 g Rhodankalium mehr angewandt hatte, als bei letzterer, da 1 g Rhodankalium direkt zur Fällung verbraucht wurde.

Ein Beispiel mag hier Platz finden.

5·044 g	Tl_2SO_4 in 193 g H_2O	
+ 13 g	$KSCN$ in 193 g H_2O gaben	+ 2·535 K.
193 g	reines H_2O	
+ 12 g	$KSCN$ in 193 g H_2O ergaben	— 0·138 K.
	mithin:	
5·044 g	Tl_2SO_4 in 193 g H_2O	
+ 1 g	$KSCN$ in 193 g H_2O ergaben	+ 2·673 K.

Bei 4—5 g Rhodankalium Überschuss war die Verdünnungswärme nicht mehr festzustellen.

Mit Berücksichtigung der Verdünnungswärme erhielt ich bei vier unabhängigen Versuchen bei verschieden grossen Überschüssen von Rhodankalium und verschiedenen Mengen Thalliumsulfat folgende Wärmetönungen[2]) bei der Reaktion:

---

[1]) A und B bedeuten die Wärmekapazitäten der beiden Flüssigkeitsmengen, die ich zusammenbrachte, b ist die Wärmekapazität des Kalorimeters. Siehe Ostwald, Hand- und Hilfsbuch S. 159.

[2]) Da die Fällung, wie ich wohl annehmen darf, praktisch eine vollständige ist, so habe ich die Lösungswärme des eventuell gelöst gebliebenen Anteils nicht

$$Tl_2SO_4aq + 2KSCNaq = 2TlSCN + K_2SO_4aq.$$

Versuch	1	264·9 K.
„	2	267·3
„	3	268·8
„	4	265·3

was einen Mittelwert von + 266·6 K. ergab. Die Thomsenschen Zahlen ergeben für:

$$Tl_2SO_4aq + 2KClaq = 2TlCl + K_2SO_4aq$$

den Wert + 203·0 K.; die Differenz beider Zahlen repräsentiert diejenige Wärmetönung, die wir bei der Umsetzung:

$$2TlCl + 2KSCNaq = 2TlSCN + 2KClaq$$

erhalten, also 266·6 — 203 = 63·6 K. Die Reaktion:

$$TlCl + SCN' = TlSCN + Cl'$$

ist mithin mit einer Wärmetönung von:

$$q = + 31{\cdot}8\ \text{K.}$$

verbunden.

2a. Der Temperaturkoëffizient der chemischen Gleichgewichtskonstanten.

Aus den thermochemischen Resultaten lässt sich auf Grund der Gleichung von van't Hoff ohne weitere Daten die Gleichgewichtskonstante nicht bestimmen, wohl aber das Verhältnis zweier Werte von k bei verschiedenen Temperaturen.

Das bestimmte Integral zwischen den Grenzen T_1 und T_2 beträgt in der van't Hoffschen Gleichung:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

in welcher Formel k_2 und k_1 die Gleichgewichtskonstanten bei den entsprechenden absoluten Temperaturen T_2 und T_1 bedeuten, während q, die Wärmetönung, als konstant angesehen wurde.

Zu beachten ist jedoch, dass q die Wärmemenge bedeutet, die absorbiert wird, wenn das System 2 aus System 1 entsteht, d. h. wenn Rhodanionen verschwinden, und Chlorionen entstehen. In der später zu benutzenden Fundamentalgleichung in der Form:

$$\pi - q = T\frac{d\pi}{dT}$$

---

in Rechnung gezogen. Vgl. auch Jahn, Elektrochemie, Seite 136, und Goodwin, Studien zur Voltaschen Kette. — Noyes und Abbot, l. c.

erhält dagegen q das Zeichen der hierbei entwickelten Wärmetönung, und mithin ist $-q$ auch der negative Wert der Wärmetönung.

Drücken wir in der Gleichung oben:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

q in kalorischem Masse aus, und verwenden wir wiederum den dekadischen statt des natürlichen Logarithmus, so gelangen wir zu der Form:

$$q = 4{\cdot}56 \frac{T_1 T_2 . \log \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1},$$

wobei zu beachten ist, dass wir q negativ zu rechnen haben, da es sich um absorbierte Wärme handelt (Nernst, Seite 513), und die Reaktion exothermisch ist. — Für q setze ich also -3180 cal. und für T_1 und T_2 die entsprechenden Temperaturen ein und erhalte dann für das Intervall

$$20^0 - 39{\cdot}9^0 \qquad \frac{k_{20}}{k_{39{\cdot}9}} = 1{\cdot}42$$

$$0{\cdot}8^0 - 39{\cdot}9^0 \qquad \frac{k_{0{\cdot}8}}{k_{39{\cdot}9}} = 2{\cdot}08.$$

2b. Der Temperaturkoëffizient der elektromotorischen Kraft.

Mit Benutzung der Gleichung von Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{\pi - q}{T} = \frac{d\pi}{dT}$$

lässt sich der Temperaturkoëffizient einer nach den gemachten Angaben aufgebauten Kombination leicht berechnen (Tabelle 9), indem wir die zu bestimmten Temperaturen gehörige elektromotorische Kraft nehmen und $\pi - q$ durch die entsprechende absolute Temperatur dividieren. Hierbei ist q, in g-Kalorien gerechnet, um dasselbe in Volts auszudrücken, mit 0·0000434 zu multiplizieren (Nernst, Seite 552 und 556).

Tabelle 9.

Temperatur	Temperaturkoëffizient aus $\frac{\pi - q}{T}$ in Millivolts	
	Kette I	Kette II
39·9°	— 0·43(7)	— 0·48(6)
20·0	— 0·43(5)	— 0·48(7)
0·8	— 0·43(9)	— 0·49(0)
im Mittel:	— 0·44	— 0·49

Andererseits lässt sich die Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur direkt experimentell bestimmen, wenn wir $\frac{\Delta\pi}{\Delta T}$ statt $\frac{d\pi}{dT}$ anwenden. Die erhaltenen Werte können natürlich nur Annäherungswerte sein, können aber als auf unabhängigem Wege gefunden betrachtet werden. So erhielt ich bei Kette I:

$$\frac{\Delta\pi}{\Delta T} = \frac{\pi_{20} - \pi_{39{\cdot}9}}{-19{\cdot}9} = -0{\cdot}47$$

und: im Mittel $-0{\cdot}42$.

$$\frac{\Delta\pi}{\Delta T} = \frac{\pi_{0{\cdot}8} - \pi_{20}}{-19{\cdot}2} = -0{\cdot}37$$

ferner bei Kette II:

$$\frac{\pi_{20} - \pi_{39{\cdot}9}}{-19{\cdot}9} = -0{\cdot}47$$

und: im Mittel $-0{\cdot}46$.

$$\frac{\pi_{0{\cdot}8} - \pi_{20}}{-19{\cdot}2} = -0{\cdot}45$$

Das Mittel der Werte für den Temperaturkoëffizienten, der mit Hilfe der rechten Seite, sowie mit Hilfe der linken Seite der Gleichung:

$$\frac{\pi - q}{T} = \frac{d\pi}{dT}$$

bestimmt ist, giebt uns die Tabelle 10.

Tabelle 10.

Temperaturkoëffizient in Millivolts pro Grad.

	berechnet aus $\frac{\pi-q}{T}$:	gefunden aus $\frac{d\pi}{dT}$:
Kette I	$-0{\cdot}44$	$-0{\cdot}42$
Kette II	$-0{\cdot}49$	$-0{\cdot}46$

3. Beziehungen zwischen den erhaltenen Resultaten.

Bilde ich nun zum Vergleich mit den thermochemischen Zahlen in Kapitel II 2a die Verhältnisse der in Tabelle 8 elektromotorisch erhaltenen Werte von k, so erhält man aus den elektromotorischen Messungen:

$$\frac{k_{20}}{k_{39{\cdot}9}} = 1{\cdot}45 \quad \text{und} \quad \frac{k_{0{\cdot}8}}{k_{39{\cdot}9}} = 2{\cdot}06.$$

Das Verhältnis der rein chemisch gefundenen Gleichgewichtskonstanten mittels Schüttelversuche beträgt für dieselben Intervalle (Kap. I 1b):

$$\frac{k_{20}}{k_{39{\cdot}9}} = 1{\cdot}46 \quad \text{und:} \quad \frac{k_{0{\cdot}8}}{k_{39{\cdot}9}} = 2{\cdot}05.$$

Zusammengefasst ergiebt sich also:

Tabelle 11.

Intervall	Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten		
	therm. gef.	elektr. gef.	chem. gef.
$\frac{k_{30}}{k_{30\cdot9}}$	1·42	1·45	1·46
$\frac{k_{0\cdot8}}{k_{39\cdot9}}$	2·08	2·06	2·05

Das sind drei unabhängige Bestimmungen und können mithin als gute Kontrolle der bisher gefundenen Resultate dienen.

Nehmen wir aus Tabelle 8 einen Wert von k und setzen diesen für das entsprechende k der ersten Kolonne der letzten Tabelle, so liessen sich die anderen einzelnen Gleichgewichtskonstanten auch thermisch leicht berechnen, würden aber mit einer Willkür behaftet sein, und würden uns wesentlich nichts Neues zeigen.

Eine weitere Anwendung der Fundamentalgleichung von van't Hoff besteht in der Berechnung der Temperatur, bei welcher die Gleichgewichtskonstante $k = 1$ ist. Dazu benutzte ich die Gleichung:

$$T_x = \frac{q \cdot T_a}{q + 4{\cdot}56\, T_a \cdot \log k_a},$$

worin k_a und T_a bekannte, sich entsprechende Werte von einer Gleichgewichtskonstanten, resp. Temperatur sind, und erhielt, indem ich für

T_a 312·9 293 und 273·8

und für die chemisch gefundenen Werte für

k_a 0·85 1·24 und 1·74

einsetzte, die Werte für

$T_x - 273 = t$ 30·3° 32·7° 30·6°

im Mittel also: $\mathbf{t = 31{\cdot}2^0}$.

Benutzte ich die elektrisch gefundenen Werte, so ergab sich:

$$\mathbf{t = 32{\cdot}5^0}.$$

3a. Polwechsel.

Schliesslich lassen sich noch durch Interpolation die Temperaturen bestimmen, bei denen meine beiden Ketten die Potentialdifferenz 0 ergaben, resp. der Polwechsel eintrat.

Bezeichnen wir mit t_x die gesuchte, mit t_a und t_b zwei bekannte Temperaturen, in Celsiusgraden ausgedrückt, und mit π_a und π_b die (bei

der betreffenden Kette) zugehörigen, beobachteten Potentialdifferenzen, und behandeln wir π als nahezu lineare Funktion der Temperatur, so ergeben sich nach folgender Interpolationsgleichung und Tabelle 7:

$$t_x = \frac{\pi_a \cdot t_b - \pi_b \cdot t_a}{\pi_a - \pi_b}$$

die Durchgangstemperaturen der Tabelle 12:

Tabelle 12.

Polwechsel			
bei Kette I		bei Kette II	
berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
41·3°	42·3°	7·6°	9·2°

Zusammenfassung und Schluss.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen können in folgende Sätze zusammengefasst werden.

I. An der untersuchten Reaktion ist die durch die van't Hoffsche Gleichung:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{k}{a}$$

ausgedrückte Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und der chemischen Gleichgewichtskonstanten experimentell bestätigt worden und liess sich hiernach die zweitgenannte Grösse aus der ersten in Übereinstimmung mit der Erfahrung vorausberechnen.

II. Es tritt, wie zu erwarten war, bei geeigneter Wahl des Konzentrationsverhältnisses von Chlorionen zu Rhodanionen bei einer bestimmten Temperatur in der Kette eine Umkehrung der Reaktion und somit ein aus chemischen Daten voraus berechenbarer Polwechsel ein. — An derselben Kette ist also der Fall verwirklicht, dass dasselbe System das eine Mal unter Wärmeabgabe, das andere Mal unter Wärmeaufnahme Arbeit leistet.

III. Der mit Benutzung der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung berechnete Temperaturkoëffizient stimmt mit dem experimentell gefundenen überein.

IV. Mit Hilfe der Gleichung von van't Hoff konnte aus der experimentell bestimmten Wärmetönung das Verhältnis zweier zu verschiedenen Temperaturen gehörigen Konstanten berechnet werden.

V. Der Vergleich dieses Verhältnisses mit dem auf chemisch-analytischem Wege, sowie mit dem aus der elektromotorischen Kraft ermittelten, ergiebt gute Übereinstimmung.

VI. Auf das verschiedene Verhalten von Chlor und Rhodan gegenüber Jodsäure gründet sich eine bequeme Bestimmungsmethode von Chlor neben Rhodan, die mir bei meinen Versuchen gute Resultate gegeben hat.

Meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald, bitte ich, hier meinen herzlichsten Dank für die vielfachen Ratschläge und Unterstützungen, die er mir zu teil werden liess, entgegennehmen zu wollen.

Ebenso spreche ich Herrn Dr. G. Bredig, dem ich die Grundidee zu obiger Arbeit verdanke, sowie allen denen, die mir mit Rat und That während der Studienzeit selbst zur Seite gestanden haben, besonders Herrn Dr. R. Luther, wie auch Herrn Dr. W. Böttger, meinen besten Dank aus.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, März 1898.

Ueber Zustandsänderungen in einem in Bewegung begriffenen System.

Von

Ladislaus Natanson[1]).

Wir wollen ein sogen. „vollkommen heterogenes“ System betrachten; dasselbe soll aus zwei homogenen Körpern bestehen, welche sich miteinander nicht mischen, dagegen frei ineinander sich umwandeln können. Dieses System soll sich in beliebiger Weise bewegen; den unendlich kleinen Elementen der Körper wollen wir Geschwindigkeitskomponenten zuschreiben, welche beliebige kontinuierliche und endliche Funktionen der Koordinaten sowie der Zeit sein mögen. Zuweilen werden wir uns in Bezug auf die Körper des Systems gewisser Annahmen bedienen, welche, genau genommen, nur für flüssige Körper strenge Geltung haben; dann wollen wir jene Körper als „Flüssigkeiten“ bezeichnen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass im bezeichneten Falle die Behandlung der Bewegung im System kaum noch als ein Problem der Dynamik (oder z. B. der Hydrodynamik) zu betrachten ist; die Frage, ob für die Bewegung eines derartigen Systems die gewöhnlichen dynamischen (oder z. B. hydrodynamischen) Gesetze ihre Geltung behalten, muss als berechtigt angesehen werden. Es liegt dann auch nahe, sich die weitere Frage zu stellen: welche Gestalt die Gesetze der im System sich vollziehenden materiellen Umwandlung für den Fall der Bewegung annehmen müssen. Die Aufgabe, diese Gestalt zu ermitteln, liegt wieder natürlich ganz ausserhalb des Bereiches der klassischen Thermodynamik.

Wir beabsichtigen, zur Lösung dieser Probleme einen Beitrag hier zu liefern, indem wir uns auf dasjenige allgemeine Prinzip begründen, das wir als das „thermokinetische“ Prinzip bezeichneten und in früheren Abhandlungen[2]) näher besprachen. Dabei wollen wir zu bemerken nicht

---

[1]) Aus dem polnischen (Rozprawy Wydz. M. P. Akad. Um. w Krakowie) übersetzt. Vorgelegt in den Sitzungen d. math. naturw. Klasse der Krakauer Akademie am 8. März und 25. April 1898.

[2]) Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie (1896), 117; (1897), 247. — Diese Zeitschr. **21**, 193 (1896) und **24**, 302 (1897).

unterlassen, dass von Herrn J. W. Gibbs[1]), sowie ganz besonders von Herrn P. Duhem[2]) Aufgaben gestellt, behandelt und gelöst worden sind, welche in mehr oder weniger naher Beziehung zu dem Gegenstande der vorliegenden Abhandlung stehen. Bei unseren Betrachtungen sind uns jene Arbeiten in mancher Beziehung ein Muster gewesen; dies hier hervorzuheben, betrachten wir als unsere Pflicht.

§ 1. Wir wollen mit **T** die gesamte kinetische Energie, mit **F** die gesamte freie Energie des Systems (insofern sie überhaupt existiert) bezeichnen. Die Temperatur des Systems wollen wir uns gleichförmig denken; wir werden auf diesen Punkt später zurückzukommen haben. Werden den unabhängigen Variabelen des Systems unendlich kleine Variationen erteilt (welche wir, wie in derartigen Fällen üblich ist, auffassen), so sollen sich die genannten zwei Energien um $\delta\mathbf{T}$ und $\delta\mathbf{F}$ ändern. Dabei sollen etwaige äussere Kräfte die Arbeit $\delta\mathbf{W}$ am System verrichten; auch soll, in nicht umkehrbarer Weise, eine Wärmemenge $\delta'\mathbf{Q}$ vom System aufgenommen werden. Eine Zeitperiode von $t=t_0$ bis $t=t_1$ sei gegeben. Zwischen diesen Zeitaugenblicken sollen die Grössen $\delta\mathbf{T}$, $\delta\mathbf{F}$, $\delta\mathbf{W}$ und $\delta'\mathbf{Q}$ als differentiierbare Funktionen der Zeit behandelt werden. Wir behaupten, dass für jede virtuelle Änderung des Systems, welche durch die Variation der unabhängig Variabelen erzielt werden kann, die Gleichung besteht:

$$\int_{t_0}^{t_1} dt\,\{\delta\mathbf{T}-\delta\mathbf{F}+\delta\mathbf{W}+\delta'\mathbf{Q}\}=0. \qquad \text{(I)}$$

§ 2. Wir wollen mit V das vom ersten Körper, mit V' das vom zweiten eingenommene Volumen bezeichnen. Es soll S die das erste Volumen von der Aussenwelt abgrenzende Oberfläche bedeuten, S' soll eine analoge, das Volumen V' von aussen abgrenzende Oberfläche sein, endlich soll die Trennungsfläche zwischen V und V' mit Σ bezeichnet werden. Die Massen der Körper zerlegen wir in unendlich kleine Elemente, welche wir behandeln, als ob sie individuell identifiziert werden könnten; so z. B. wir nehmen das Volumen eines Elementes, $dx\,dy\,dz$, als variabel, dagegen seine Masse, $dx\,dy\,dz\,\varrho$, als konstant an. Sind u, v, w die Geschwindigkeitskomponenten des Elementes $dx\,dy\,dz\,\varrho$ des ersten Körpers und u', v', w' diejenigen des Elementes $dx'\,dy'\,dz'\,\varrho'$ des

[1]) Trans. of the Connecticut Academy of Arts and Sc. **3**, 203 (1874—1878).

[2]) Ann. scientifiques de l'Ecole Norm. Sup. (3) **10**, 183 (1893). — Travaux et Mémoires des Facultés de Lille **1**, Nr. 5, p. 2 (1891); **3**, Nr. 11, p. 20 et suiv. (1893).

zweiten, so stellt:

$$\tfrac{1}{2}\iiint_V dx\,dy\,dz\,\varrho\,(u^2+v^2+w^2)+\tfrac{1}{2}\iiint_{V'} dx'\,dy'\,dz'\,\varrho'\,(u'^2+v'^2+w'^2)$$

die kinetische Energie des Systems vor.

Bei der betrachteten virtuellen Änderung sollen sich die Geschwindigkeitskomponenten u, v, w, u', v', w' um δu, δv, δw, $\delta u'$, $\delta v'$, $\delta w'$ ändern. Gleichzeitig sollen gewisse Verschiebungen im gesamten System eintreten. Diejenigen Komponenten der Verschiebungen, welche die Elemente der Körper durch mechanische Ursachen erhalten (wie Druckkräfte und andere äussere Einwirkungen, sowie eigene Trägheit), sollen mit δx, δy, δz, $\delta x'$, $\delta y'$, $\delta z'$ bezeichnet werden. Dagegen sollen Dx, Dy, Dz, Dx', Dy', Dz' diejenigen Verschiebungskomponenten sein, welche von der Aggregatzustandsänderung, d. h. der (sozusagen chemischen) Umwandlung im System herrühren. Wir wollen die Änderung der kinetischen Energie berechnen, welche durch die Wirkung dieser verschiedenen Ursachen hervorgerufen werden kann. Dabei beschränken wir uns auf den Fall, in welchem überall im System ein Geschwindigkeitspotential existiert. Somit setzen wir:

$$u=-\frac{\partial\varphi}{\partial x};\quad v=-\frac{\partial\varphi}{\partial y};\quad w=-\frac{\partial\varphi}{\partial z};$$

$$u'=-\frac{\partial\varphi'}{\partial x'};\quad v'=-\frac{\partial\varphi'}{\partial y'};\quad w'=-\frac{\partial\varphi'}{\partial z'};$$

die Potentiale φ und φ' können die Zeit explicite enthalten.

Nehmen wir zunächst an, die „mechanischen" Ursachen seien die einzigen, welche am System wirksam sind. Dann ändert sich die kinetische Energie des ersten Körpers um den Betrag:

$$\iiint_V dx\,dy\,dz\,\varrho\,(u\delta u+v\delta v+w\delta w), \tag{1}$$

da in diesem Falle weder die Anzahl, noch die Massen der Elemente sich ändern. Der Grösse (1) können wir die Gestalt:

$$\frac{d}{dt}\iiint_V dx\,dy\,dz\,\varrho\,(u\delta x+v\delta y+w\delta z)$$

$$-\iiint_V dx\,dy\,dz\,\varrho\left(\frac{du}{dt}\,\delta x+\frac{dv}{dt}\,\delta y+\frac{dw}{dt}\,\delta z\right) \tag{2}$$

geben, wenn wir mit d/dt den Operator:

$$\frac{\partial}{\partial t}+u\frac{\partial}{\partial x}+v\frac{\partial}{\partial y}+w\frac{\partial}{\partial z}$$

bezeichnen. Nun ist aber:

$$\frac{du}{dt}=\frac{\partial E}{\partial x};\quad \frac{dv}{dt}=\frac{\partial E}{\partial y};\quad \frac{dw}{dt}=\frac{\partial E}{\partial z},$$

worin:

$$E=-\frac{\partial \varphi}{\partial t}+{}^1/_2\,(u^2+v^2+w^2) \tag{3}$$

gesetzt ist. Daher kann die Grösse (2) auch folgendermassen geschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{d}{dt}\left\{-\iiint_V dx\,dy\,dz\,\varphi\,\delta\varrho+\iiint_V dx\,dy\,dz\,\varphi\left(\frac{\partial\varrho}{\partial x}\,\delta x+\frac{\partial\varrho}{\partial y}\,\delta y+\frac{\partial\varrho}{\partial z}\,\delta z\right)\right.\\&\left.+\iint_S dS\,\varrho\varphi\,(l\delta x+m\delta y+n\delta z)+\iint_\Sigma d\Sigma\,\varrho\varphi\,(l\delta x+m\delta y+n\delta z)\right\}\\&-\iiint_V dx\,dy\,dz\,E\delta\varrho+\iiint_V dx\,dy\,dz\,E\left(\frac{\partial\varrho}{\partial x}\,\delta x+\frac{\partial\varrho}{\partial y}\,\delta y+\frac{\partial\varrho}{\partial z}\,\delta z\right)\\&+\iint_S dS\,\varrho E\,(l\delta x+m\delta y+n\delta z)+\iint_\Sigma d\Sigma\,\varrho E\,(l\delta x+m\delta y+n\delta z)\end{aligned}\right| \tag{4}$$

Es sind hier mit l, m, n die Richtungscosinusse der zu dS, resp. zu $d\Sigma$ errichteten inneren Normale bezeichnet worden.

Der obige Ausdruck (4) stellt nur einen Teil der gesamten Änderung der kinetischen Energie des ersten Körpers vor. Um die totale Grösse dieser Änderung zu berechnen, müssen wir zu (4) diejenige Variation hinzufügen, welche aus der Aggregatzustandsänderung oder, allgemeiner, aus der Umwandlung des einen Körpers in den anderen, entspringt. Durch diese Umwandlung wird natürlich die kinetische Energie derjenigen Elemente, welche daran nicht teilnehmen, in keiner Weise geändert; eine Anzahl Massenelemente wird dadurch dem einen Körper entnommen und dem anderen zugeführt. Der genannten Umwandlung ist also Rechnung zu tragen, indem man dem Ausdrucke (4) die folgenden Glieder hinzufügt:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{d}{dt}\left\{\iint_S dS\,\varrho\varphi\,(lDx+mDy+nDz)+\iint_\Sigma d\Sigma\,\varrho\varphi\,(lDx+mDy+nDz)\right\}\\&+\iint_S dS\,\varrho E\,(lDx+mDy+nDz)+\iint_\Sigma d\Sigma\,\varrho E\,(lDx+mDy+nDz).\end{aligned}\right| \tag{5}$$

Die Berechnung der für den zweiten Körper eintretenden Änderung der kinetischen Energie kann in ähnlicher Weise ausgeführt werden.

§ 3. Wir gehen dazu über, die während der virtuellen Änderung eintretende Variation der freien Energie zu berechnen. Dabei wollen wir einstweilen voraussetzen, dass die Körper des Systems sich wie reibungslose Flüssigkeiten verhalten; später werden wir eine allgemeinere Rechnung durchführen, welche den Fall dissipativer Körper umfassen

soll. Wir setzen:

$$\mathbf{F} = \iiint_V dx\,dy\,dz\,\varrho f + \iiint_{V'} dx'\,dy'\,dz'\,\varrho' f' \qquad (1)$$

und nehmen an, dass die (auf die Masseneinheit bezogenen) Grössen f und f' von den am betreffenden Orte gültigen Werten der Dichtigkeit, ϱ resp. ϱ', sowie von der Temperatur, abhängen. Diese Annahmen dürfen in dem vorliegenden Falle als berechtigt angesehen werden[1]).

Durch ähnliche Überlegungen, wie in § 2, findet sich dann die Variation der freien Energie für den ersten Körper gleich:

$$\iiint_V dx\,dy\,dz\,\varrho\,\frac{\partial f}{\partial \varrho}\,\delta\varrho$$

$$-\iint_S dS\,\varrho f(l\,Dx + m\,Dy + n\,Dz) - \iint_\Sigma d\Sigma\,\varrho f(l\,Dx + m\,Dy + n\,Dz); \qquad (2)$$

für den zweiten Körper gilt ein Ausdruck ähnlicher Form.

§ 4. Um die äussere Arbeit zu berechnen, welche während der virtuellen Änderung am System verrichtet wird, bezeichnen wir mit p_x, p_y und p_z die den Koordinatenachsen parallelen Komponenten des gesamten äusseren Druckes, welcher auf das Element dS ausgeübt wird, und mit p'_x, p'_y und p'_z die analogen, auf das Element dS' sich beziehenden Komponenten. Dann beträgt die Arbeit der äusseren Druckkräfte:

$$\iint_S dS\,\{p_x(\delta x + Dx) + p_y(\delta y + Dy) + p_z(\delta z + Dz)\}$$

$$+\iint_{S'} dS'\,\{p'_x(\delta x' + Dx') + p'_y(\delta y' + Dy') + p'_z(\delta z' + Dz')\}. \qquad (1)$$

Ausserdem können noch Kräfte anderer Art am System Arbeit verrichten. Nehmen wir an, jedes Element $dx\,dy\,dz\,\varrho$ sei der Einwirkung einer Kraft ausgesetzt, deren Komponenten:

$$dx\,dy\,dz\,\varrho\,X, \quad dx\,dy\,dz\,\varrho\,Y, \quad dx\,dy\,dz\,\varrho\,Z$$

betragen; ferner, dass diese Kraft ein Potential Ψ besitze. Ähnlicher Annahmen wollen wir uns in Bezug auf den zweiten Körper bedienen. Demgemäss setzen wir:

$$X = -\frac{\partial \Psi}{\partial x}; \quad Y = -\frac{\partial \Psi}{\partial y}; \quad Z = -\frac{\partial \Psi}{\partial z};$$

$$X' = -\frac{\partial \Psi'}{\partial x'}; \quad Y' = -\frac{\partial \Psi'}{\partial y'}; \quad Z' = -\frac{\partial \Psi'}{\partial z'};$$

dabei sollen die Funktionen Ψ und Ψ' ihrer Natur nach identisch sein,

[1]) Vergl. P. Duhem, Ann. Sc. de l'Ecole Norm. Sup. (3) **10**, 183 (1893). — Travaux et Mémoires des Facultés de Lille **3**, mém. Nr. 11, p. 15 (1893).

d. h. Ψ' soll eine Abkürzung, anstatt $\Psi(x', y', z')$, bedeuten. Wäre die einzige Änderung, welche sich vollzieht, diejenige, die durch die Variationen δx, δy, δz, $\delta x'$, $\delta y'$, $\delta z'$ bestimmt ist, so hätten die Kräfte X, Y, Z an den Elementen des ersten Körpers die Arbeit:

$$-\iiint_V dx\,dy\,dz\,\Psi\delta\varrho+\iiint_V dx\,dy\,dz\,\Psi\left(\frac{\partial\varrho}{\partial x}\delta x+\frac{\partial\varrho}{\partial y}\delta y+\frac{\partial\varrho}{\partial z}\delta z\right)$$

$$+\iint_S dS\,\varrho\Psi(l\delta x+m\delta y+n\delta z)+\iint_\Sigma d\Sigma\,\varrho\Psi(l\delta x+m\delta y+n\delta z) \qquad (2)$$

zu verrichten. Dazu muss die Arbeit hinzukommen, welche von der Umwandlung des einen Körpers in den anderen herrührt. Zu diesem Behufe werden wir, gemäss dem früher Gesagten, den Ausdruck:

$$\iint_S dS\,\varrho\Psi(lDx+mDy+nDz)+\iint_\Sigma d\Sigma\,\varrho\Psi(lDx+mDy+nDz) \qquad (3)$$

dem obigen (2) hinzuzufügen haben. In ganz ähnlicher Weise werden wir die Arbeit berechnen, welche von den Kräften X', Y', Z' an den Elementen des zweiten Körpers geleistet wird.

§ 5. Vor der Hand haben wir die Körper des Systems als von innerer Reibung frei angenommen; von der Einführung etwaiger, an der Trennungsfläche zwischen den Körpern wirkender Reibungskräfte dürfen wir absehen, wenn wir voraussetzen, dass eine Gleitung längs dieser Trennungsfläche niemals stattfindet. Diese für die Lösung unserer Aufgabe ganz wesentliche Annahme legen wir dem Folgenden zu Grunde.

§ 6. Die Verschiebungskomponenten δx, δy, δz, $\delta x'$, $\delta y'$, $\delta z'$ sind den folgenden Bedingungen unterworfen: 1. die Masse der ersten Flüssigkeit muss bei diesen Verschiebungen unverändert bleiben; 2. ebenso darf die Masse der zweiten keine Änderung erfahren; 3. an der Trennungsfläche Σ darf keine Gleitung stattfinden. Bezeichnen wir mit B eine Funktion der Koordinaten und der Zeit, welche im Raume V, sowie an den Flächen S und Σ endlich und kontinuierlich bleibt, so können wir uns der ersten Bedingung in bekannter Weise entledigen, indem wir in das Integral der Gleichung I, § 1, die folgenden Glieder einführen:

$$\iiint_V dx\,dy\,dz\,B\,\delta\varrho-\iiint_V dx\,dy\,dz\left(\frac{\partial\varrho B}{\partial x}\delta x+\frac{\partial\varrho B}{\partial y}\delta y+\frac{\partial\varrho B}{\partial z}\delta z\right)$$

$$-\iint_S dS\,\varrho B(l\delta x+m\delta y+n\delta z)-\iint_\Sigma d\Sigma\,\varrho B(l\delta x+m\delta y+n\delta z). \qquad (1)$$

Auf ähnliche Weise werden wir die zweite, oben angeführte Bedingung

berücksichtigen können. Um der dritten Rechnung zu tragen, setzen wir in Gleichung (I) das Glied:

$$\iint_{\Sigma} d\Sigma \{\alpha(\delta x - \delta x') + \beta(\delta y - \delta y') + \gamma(\delta z - \delta z')\} \qquad (2)$$

hinzu, indem wir unter α, β, γ drei auf der Fläche Σ zu bildenden, endlichen und kontinuierlichen Funktionen der Koordinaten und der Zeit verstehen.

Auch die mit Dx, Dy, Dz, Dx', Dy', Dz' bezeichneten Verschiebungskomponenten zweiter Art sind an gewisse Bedingungen gebunden, und zwar an die zwei folgenden: 1. bei diesen Verschiebungen muss die Gesamtmasse des ganzen Systems konstant bleiben (während sich die Massen der Bestandteile ändern); 2. an der Trennungsfläche Σ findet Gleitung nicht statt. Angesichts der ersten Bedingung führen wir in die Gleichung (I) den Ausdruck ein:

$$\begin{aligned}&\iint_{S} dS\,\varrho C(l Dx + m Dy + n Dz) + \iint_{\Sigma} d\Sigma\,\varrho C(l Dx + m Dy + n Dz)\\ &+\iint_{S'} dS'\varrho' C(l' Dx' + m' Dy' + n' Dz') + \iint_{\Sigma} d\Sigma \varrho' C(l' Dx' + m' Dy' + n' Dz'),\end{aligned} \qquad (3)$$

indem wir mit C eine Grösse bezeichnen, welche eine endliche und kontinuierliche, sonst aber willkürliche explicite Funktion der Zeit sein kann, jedoch von den Werten der Koordinaten unabhängig, in Bezug auf dieselben also konstant ist. Angesichts der zweiten Bedingung bilden wir den Ausdruck:

$$\iint_{\Sigma} d\Sigma \{\varepsilon(Dx - Dx') + \varkappa(Dy - Dy') + \lambda(Dz - Dz')\} \qquad (4)$$

wo ε, $\varkappa$, λ endliche und kontinuierliche, an der Fläche Σ gebildete Funktionen der Koordinaten und der Zeit bezeichnen, und führen denselben in das Integral der Fundamentalgleichung (I) ein. Nun sind wir berechtigt, die in derselben vorkommenden Variationen als untereinander ganz unabhängig zu behandeln.

§ 7. Diese Fundamentalgleichung nimmt, nach dem oben Gesagten, folgende Gestalt an. (Diejenigen Glieder, die sich als totale Differentialquotienten nach der Zeit darstellen lassen, dürfen wir unterdrücken.)

$$\begin{aligned}&\int_{t_0}^{t_1} dt \Big\{ -\iiint_{V} dx\,dy\,dz\,E\delta\varrho + \iiint_{V} dx\,dy\,dz\,E\left(\frac{\partial\varrho}{\partial x}\delta x + \frac{\partial\varrho}{\partial y}\delta y + \frac{\partial\varrho}{\partial z}\delta z\right)\\ &+\iint_{S} dS\,\varrho E(l\delta x + m\delta y + n\delta z) + \iint_{\Sigma} d\Sigma\,\varrho E(l\delta x + m\delta y + n\delta z)\\ &+\iint_{S} dS\,\varrho E(l Dx + m Dy + n Dz) + \iint_{\Sigma} d\Sigma\,\varrho E(l Dx + m Dy + n Dz)\end{aligned}$$

$$-\iiint_{V'} dx'\,dy'\,dz'\,E'\,\delta\varrho' + \iiint_{V'} dx'\,dy'\,dz'\,E'\left(\frac{\partial\varrho'}{\partial x'}\delta x' + \frac{\partial\varrho'}{\partial y'}\delta y' + \frac{\partial\varrho'}{\partial z'}\delta z'\right)$$

$$+\iint_{S'} dS'\,\varrho'\,E'(l'\delta x' + m'\delta y' + n'\delta z') + \iint_{\Sigma'} d\Sigma\,\varrho'\,E'(l'\delta x' + m'\delta y' + n'\delta z')$$

$$+\iint_{S'} dS'\,\varrho'\,E'(l'Dx' + m'Dy' + n'Dz') + \iint_{\Sigma'} d\Sigma\,\varrho'\,E'(l'Dx' + m'Dy' + n'Dz')$$

$$-\iiint_{V} dx\,dy\,dz\,\varrho\,\frac{\partial f}{\partial\varrho}\,\delta\varrho$$

$$+\iint_{S} dS\,\varrho f(lDx + mDy + nDz) + \iint_{\Sigma} d\Sigma\,\varrho f(lDx + mDy + nDz)$$

$$-\iiint_{V'} dx'\,dy'\,dz'\,\varrho'\,\frac{\partial f'}{\partial\varrho'}\,\delta\varrho'$$

$$+\iint_{S'} dS'\varrho' f'(l'Dx' + m'Dy' + n'Dz') + \iint_{\Sigma'} d\Sigma\,\varrho' f'(l'Dx' + m'Dy' + n'Dz')$$

$$+\iint_{S} dS\,\{p_x(\delta x + Dx) + p_y(\delta y + Dy) + p_z(\delta z + Dz)\}$$

$$+\iint_{S'} dS'\,\{p'_x(\delta x' + Dx') + p'_y(\delta y' + Dy') + p'_z(\delta z' + Dz')\}$$

$$-\iiint_{V} dx\,dy\,dz\,\Psi\,\delta\varrho + \iiint_{V} dx\,dy\,dz\,\Psi\left(\frac{\partial\varrho}{\partial x}\delta x + \frac{\partial\varrho}{\partial y}\delta y + \frac{\partial\varrho}{\partial z}\delta z\right)$$

$$+\iint_{S} dS\,\varrho\,\Psi(l\delta x + m\delta y + n\delta z) + \iint_{\Sigma} d\Sigma\,\varrho\,\Psi(l\delta x + m\delta y + n\delta z)$$

$$+\iint_{S} dS\,\varrho\,\Psi(lDx + mDy + nDz) + \iint_{\Sigma} d\Sigma\,\varrho\,\Psi(lDx + mDy + nDz)$$

$$-\iiint_{V'} dx'\,dy'\,dz'\,\Psi'\,\delta\varrho' + \iiint_{V'} dx'\,dy'\,dz'\,\Psi'\left(\frac{\partial\varrho'}{\partial x'}\delta x' + \frac{\partial\varrho'}{\partial y'}\delta y' + \frac{\partial\varrho'}{\partial z'}\delta z'\right)$$

$$+\iint_{S'} dS'\,\varrho'\,\Psi'(l'\delta x' + m'\delta y' + n'\delta z') + \iint_{\Sigma'} d\Sigma\,\varrho'\,\Psi'(l'\delta x' + m'\delta y' + n'\delta z')$$

$$+\iint_{S'} dS'\,\varrho'\,\Psi'(l'Dx' + m'Dy' + n'Dz') + \iint_{\Sigma'} d\Sigma\,\varrho'\,\Psi'(l'Dx' + m'Dy' + n'Dz')$$

$$+\iiint_{V} dx\,dy\,dz\,B\,\delta\varrho - \iiint_{V} dx\,dy\,dz\left(\frac{\partial\varrho B}{\partial x}\delta x + \frac{\partial\varrho B}{\partial y}\delta y + \frac{\partial\varrho B}{\partial z}\delta z\right)$$

$$-\iint_{S} dS\,\varrho B(l\delta x + m\delta y + n\delta z) - \iint_{\Sigma} d\Sigma\,\varrho B(l\delta x + m\delta y + n\delta z)$$

$$+\iiint_{V'} dx'\,dy'\,dz'\,B'\,\delta\varrho' - \iiint_{V'} dx'\,dy'\,dz'\left(\frac{\partial\varrho' B'}{\partial x'}\delta x' + \frac{\partial\varrho' B'}{\partial y'}\delta y' + \frac{\partial\varrho' B'}{\partial z'}\delta z'\right)$$

$$-\iint_{S'} dS'\,\varrho'\,B'(l'\delta x' + m'\delta y' + n'\delta z') - \iint_{\Sigma'} d\Sigma\,\varrho'\,B'(l'\delta x' + m'\delta y' + n'\delta z')$$

$$+\iint_{\Sigma} d\Sigma \left\{\alpha(\delta x-\delta x')+\beta(\delta y-\delta y')+\gamma(\delta z-\delta z')\right\}$$

$$+\iint_{S} dS\,\varrho\, C(lDx+mDy+nDz)+\iint_{\Sigma} d\Sigma\,\varrho\, C(lDx+mDy+nDz)$$

$$+\iint_{S'} dS'\varrho' C(l'Dx'+m'Dy'+n'Dz')+\iint_{\Sigma} d\Sigma\,\varrho' C(l'Dx'+m'Dy'+n'Dz')$$

$$+\iint_{\Sigma} d\Sigma\left\{\varepsilon(Dx-Dx')+\varkappa(Dy-Dy')+\lambda(Dz-Dz')\right\}\Big\} = 0.$$

§ 8. Daraus ergeben sich nun die folgenden Schlüsse. Überall in der ersten Flüssigkeit muss gelten: erstens

$$-E-\Psi-\varrho\frac{\partial f}{\partial \varrho}+B=0; \tag{1}$$

ferner drei Gleichungen, wovon die erstere lautet:

$$(E+\Psi)\frac{\partial \varrho}{\partial x}-\frac{\partial \varrho B}{\partial x}=0. \tag{2a}$$

An der Oberfläche S sind die Beziehungen:

$$\varrho(E+\Psi-B)l+p_x=0 \quad \text{u. s. w.} \tag{3a}$$

$$\varrho(E+\Psi+f+C)l+p_x=0 \quad \text{u. s. w.} \tag{4a}$$

zu erfüllen. Überall in der zweiten Flüssigkeit bestehen die Gleichungen:

$$-E'-\Psi'-\varrho'\frac{\partial f'}{\partial \varrho'}+B'=0. \tag{5}$$

$$(E'+\Psi')\frac{\partial \varrho'}{\partial x'}-\frac{\partial \varrho' B'}{\partial x'}=0 \text{ u. s. w.} \tag{6a}$$

An der Oberfläche S' ist:

$$\varrho'(E'+\Psi'-B')l'+p_x'=0 \text{ u. s. w.} \tag{7a}$$

$$\varrho'(E'+\Psi'+f'+C)l'+p_x'=0 \text{ u. s. w.} \tag{8a}$$

An der Trennungsfläche endlich hat man die Gleichungen:

$$\varrho(E+\Psi-B)l+\alpha=0 \text{ u. s. w.} \tag{9a}$$

$$\varrho(E+\Psi+f+C)l+\varepsilon=0 \text{ u. s. w.} \tag{10a}$$

$$\varrho'(E'+\Psi'-B')l'-\alpha=0 \text{ u. s. w.} \tag{11a}$$

$$\varrho'(E'+\Psi'+f'+C)l'-\varepsilon=0 \text{ u. s. w.} \tag{12a}$$

zu befriedigen.

Der an der Oberfläche S wirkende äussere Druck p ist durch die Gleichungen (3) und (4) bestimmt. Dieselben zeigen, dass dieser Druck gegen jedes Element dS normal ausgeübt werden soll und der Grösse

nach:

$$p = -\varrho(E + \Psi - B) \tag{13}$$

oder auch:

$$p = -\varrho(E + \Psi + f + C) \tag{14}$$

beträgt. Wir wollen dieselben Beziehungen als für das Innere des ersten Körpers gültig annehmen; sie sollen dort zur Definition des inneren Druckes dienen. Dann folgt aus (13) und (1) die Beziehung[1])

$$p = \varrho^2 \frac{\partial f}{\partial \varrho}. \tag{15}$$

Aus (13) und (2a) ergiebt sich:

$$\varrho \frac{\partial E}{\partial x} + \varrho \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \text{ u. s. w.;} \tag{16a}$$

diese letzteren Gleichungen sind mit den gewöhnlichen Differentialgleichungen der reversiblen Hydrodynamik identisch, denn es ist:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{du}{dt} \text{ u. s. w.;} \qquad \frac{\partial \Psi}{\partial x} = -X \text{ u. s. w.}$$

Auf ähnlichem Wege wird aus den Gleichungen (5), (6), (7) eine der Gleichung (13) analoge Beziehung erhalten, welche den Druck im Inneren der zweiten Flüssigkeit zu bestimmen gestattet; es ergeben sich zugleich für diese Flüssigkeit die Gleichungen der Bewegung, die den obigen (16) vollkommen entsprechen.

In der Gleichung (14) erkennt man ohne Schwierigkeit einen aus der Hydrodynamik bekannten, durch Integration der Bewegungsgleichungen leicht zu gewinnenden Satz. Der Gleich. (15) zufolge ist nämlich:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial \varrho} \frac{\partial \varrho}{\partial x} = \frac{p}{\varrho^2} \frac{\partial \varrho}{\partial x};$$

daher, wenn man:

$$G = \int \frac{dp}{\varrho} \tag{17}$$

setzt, ist auch:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(f + \frac{p}{\varrho}\right) = \frac{1}{\varrho} \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial G}{\partial x} \text{ u. s. w.} \tag{18a}$$

Führt man in die Gleichung (14) die Grösse G anstatt $f + p/\varrho$ ein, so ergiebt sich sofort der in Rede stehende[2]) Satz. In Bezug auf die Gleichungen (8), aus welchen eine der Gleichung (14) ganz analoge Gleichung hervorgeht, lässt sich eine ähnliche Rechnung anstellen; man bemerke indessen (was sich durch rein hydrodynamische Schlüsse

[1]) Vgl. Duhem, Travaux et Mémoires des Facultés de Lille **3**, Mém. Nr. 11 (1893) p. 27.

[2]) Vgl. z. B. Lamb, Hydrodynamics (1895), p. 21.

nicht sofort erweisen liesse), dass in beiden Gleichungen: (14) und in der, aus (8) hervorgehenden, analogen, dieselbe Konstante C sich befindet und nicht etwa zwei unabhängige Konstanten. Es soll sich bald zeigen, dass dieser Umstand für unsere Lösung wesentliche Bedeutung besitzt.

Kehren wir zu den Gleichungen (9) und (11) zurück. Sie zeigen, dass

$$\alpha:\beta:\gamma = l:m:n \tag{19}$$

an jeder Stelle der Trennungsfläche Σ. Mit den Gleichungen (3) und (7) verglichen, liefern sie:

$$-p_x+\alpha=0 \quad (20^a); \qquad -p_x'-\alpha=0; \quad (21^a)$$
$$-p_y+\beta=0 \quad (20^b); \qquad -p_y'-\beta=0; \quad (21^b)$$
$$-p_z+\gamma=0 \quad (20^c); \qquad -p_z'-\gamma=0. \quad (21^c)$$

Ebenso folgt aus (10) und (12):

$$\varepsilon:\varkappa:\lambda = l:m:n \tag{22}$$

und ferner, wegen (4) und (8):

$$-p_x+\varepsilon=0 \quad (23^a); \qquad -p_x'-\varepsilon=0; \quad (24^a)$$
$$-p_y+\varkappa=0 \quad (23^b); \qquad -p_y'-\varkappa=0; \quad (24^b)$$
$$-p_z+\lambda=0 \quad (23^c); \qquad -p_z'-\lambda=0. \quad (24^c)$$

Wird nun in der Fläche Σ ein Punkt willkürlich gewählt, und werden auf denselben die Gleichungen (20) und (21), oder auch die Gleichungen (23) und (24), gleichzeitig angewandt, so müssen den Funktionen α, β, γ in (20) und (21) identische Werte zugeschrieben werden, und ebenso identische Werte den Grössen ε, $\varkappa$, λ in (23) und (24); so dass folgt:

$$p_x' = -p_x; \quad p_y' = -p_y; \quad p_z' = -p_z;$$

dabei zeigen (19) und (22), dass der Druck gegen $d\Sigma$ normal ausgeübt wird.

Aus der Gleichung (14) und der ihr analogen ergiebt sich:

$$E-E'+\Psi-\Psi'+f-f'+\frac{p}{\varrho}-\frac{p'}{\varrho'}=0. \tag{25}$$

Dabei beziehen sich die Grössen E, Ψ, f, p und ϱ auf einen beliebigen Punkt der Oberfläche S, die Grössen E', Ψ', f', p' und ϱ' beziehen sich dagegen auf einen beliebigen Punkt der Oberfläche S'. Diese Gleichung ist als diejenige Verallgemeinerung der klassischen Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichtes in einem ruhenden System anzusehen, welche dem jetzt behandelten Falle der Bewegung entspricht. Nehmen wir $E=0$ und auch $E'=0$ an, und schreiben wir Gleichung (25) für einen beliebigen Punkt der Oberfläche Σ (was, wie leicht zu sehen, gestattet ist), so kommt $\Psi'=\Psi$, $p'=p$, und wir erhalten:

$$f - f' + p\left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\varrho'}\right) = 0. \tag{26}$$

Dies stimmt mit der bekannten thermodynamischen Gleichung überein.

§ 9. Wir wollen jetzt versuchen, unsere Betrachtung derart zu erweitern, dass auch die Reibung (und alle mit ihr zusammenhängende Umstände) Berücksichtigung fände. Natürlich bleibt dabei die Gleichung (I), § 1, die Grundlage unserer Rechnung. Behalten wir die in § 2 angenommenen Hypothesen und Bezeichnungen, so können wir die aus der Wirkung „mechanischer" Ursachen entspringende Variation der kinetischen Energie (für den ersten Körper) gleich setzen:

$$\begin{aligned} &-\frac{d}{dt}\iiint_v dx\,dy\,dz\,\varrho\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\delta x + \frac{\partial \varphi}{\partial y}\delta y + \frac{\partial \varphi}{\partial z}\delta z\right) \\ &-\iiint_v dx\,dy\,dz\,\varrho\left(\frac{\partial E}{\partial x}\delta x + \frac{\partial E}{\partial y}\delta y + \frac{\partial E}{\partial z}\delta z\right). \end{aligned} \tag{1}$$

Der übrige Teil der Gesamtänderung, welcher sich namentlich auf den „chemischen" Vorgang (auf die Umwandlung des einen Körpers in den anderen) bezieht, ist bereits durch den Ausdruck (5) in § 2 gegeben. Ähnliches gilt für die kinetische Energie des zweiten Körpers. Eine wesentliche Abweichung von dem Früheren hat sich also hier nicht ergeben.

Dagegen haben wir die in § 3 besprochenen Ansätze jetzt durch allgemeinere Annahmen zu ersetzen. Auf die Behauptung, es existiere eine von der Dichte ϱ und der Temperatur abhängige Funktion f, welche die freie Energie darstellt, sowie eine analoge Funktion f', wollen wir nunmehr verzichten; nicht einmal wollen wir behaupten, dass eine endliche Energie **F** existiert. Wir setzen voraus, dass derjenige Teil der unendlich kleinen Grösse $\delta\mathbf{F}$, der von der Wirkung „mechanischer" Ursachen herrührt, für den ersten Körper durch einen Ausdruck von der Form:

$$\begin{aligned} &\iiint_v dx\,dy\,dz\,\varrho\left\{I\frac{\partial \delta x}{\partial x} + J\frac{\partial \delta y}{\partial y} + K\frac{\partial \delta z}{\partial z} + \right. \\ &\left. + L\left(\frac{\partial \delta z}{\partial y} + \frac{\partial \delta y}{\partial z}\right) + M\left(\frac{\partial \delta x}{\partial z} + \frac{\partial \delta z}{\partial x}\right) + N\left(\frac{\partial \delta y}{\partial x} + \frac{\partial \delta x}{\partial y}\right)\right\} \end{aligned} \tag{2}$$

dargestellt werden kann; hierin sind I, J, K, L, M, N später zu bestimmende Funktionen der Koordinaten und der Zeit. (Natürlich kann die gewählte Form durch Überlegungen, die aus der Theorie stetig ausgedehnter Körper bekannt sind, gerechtfertigt werden; sie ist sowohl auf reibende Flüssigkeiten, als auf feste elastische Körper anwendbar.)

Diesen Ausdruck (2) wollen wir in die folgende Gestalt bringen:

$$
\begin{aligned}
&-\iiint_V dx\,dy\,dz \Big\{ \Big(\frac{\partial \varrho I}{\partial x}+\frac{\partial \varrho N}{\partial y}+\frac{\partial \varrho M}{\partial z}\Big)\delta x \\
&\quad +\Big(\frac{\partial \varrho N}{\partial x}+\frac{\partial \varrho J}{\partial y}+\frac{\partial \varrho L}{\partial z}\Big)\delta y + \\
&\quad +\Big(\frac{\partial \varrho M}{\partial x}+\frac{\partial \varrho L}{\partial y}+\frac{\partial \varrho K}{\partial z}\Big)\delta z \Big\} \\
&-\iint_S dS\varrho\,\{(lI+mN+nM)\,\delta x + \\
&\quad +(lN+mJ+nL)\,\delta y + \\
&\quad +(lM+mL+nK)\,\delta z\} \\
&-\iint_\Sigma d\Sigma\varrho\,\{(lI+mN+nM)\delta x + \\
&\quad +(lN+mJ+nL)\delta y + \\
&\quad +(lM+mL+nK)\,\delta z\}. \qquad (3)
\end{aligned}
$$

Andererseits ist zu bedenken, dass ebendieselbe Grösse für eine reibende Flüssigkeit gleich

$$= -\iiint_V dx\,dy\,dz\,p\Big(\frac{\partial \delta x}{\partial x}+\frac{\partial \delta y}{\partial y}+\frac{\partial \delta z}{\partial z}\Big) \qquad (4)$$

sein muss, wie dies aus einer früheren Abhandlung[1]) zu ersehen ist; also gleich

$$
\begin{aligned}
&= \iiint_V dx\,dy\,dz\Big(\frac{\partial p}{\partial x}\delta x+\frac{\partial p}{\partial y}\delta y+\frac{\partial p}{\partial z}\delta z\Big) \\
&+\iint_S dSp(l\delta x+m\delta y+n\delta z)+\iint_\Sigma d\Sigma p(l\delta x+m\delta y+n\delta z). \qquad (5)
\end{aligned}
$$

Sollen die Ausdrücke (3) und (5) identisch sein, so müssen die Gleichungen gelten: erstens, im Raume V,

$$-\Big(\frac{\partial \varrho I}{\partial x}+\frac{\partial \varrho N}{\partial y}+\frac{\partial \varrho M}{\partial z}\Big)=\frac{\partial p}{\partial x}=\varrho\,\frac{\partial G}{\partial x}; \qquad (6^a)$$

$$-\Big(\frac{\partial \varrho N}{\partial x}+\frac{\partial \varrho J}{\partial y}+\frac{\partial \varrho L}{\partial z}\Big)=\frac{\partial p}{\partial y}=\varrho\,\frac{\partial G}{\partial y}; \qquad (6^b)$$

$$-\Big(\frac{\partial \varrho M}{\partial x}+\frac{\partial \varrho L}{\partial y}+\frac{\partial \varrho K}{\partial z}\Big)=\frac{\partial p}{\partial z}=\varrho\,\frac{\partial G}{\partial z} \qquad (6^c)$$

---

[1]) Bulletin Intern. de l'Acad. des Sciences de Cracovie (1896), p. 127. Diese Zeitschrift **21**, 201 (1896).

und an den Flächen S und Σ:

$$-\varrho(lI+mN+nM)=pl; \tag{7a}$$

$$-\varrho(lN+mJ+nL)=pm; \tag{7b}$$

$$-\varrho(lM+mL+nK)=pn; \tag{7c}$$

die letzteren ergeben sich übrigens sofort aus den vorangehenden (6), in welchen G die in § 8 festgestellte Bedeutung haben soll.

Um denjenigen Teil der Grösse $\delta\mathbf{F}$ zu berechnen, der für die erste Flüssigkeit der materiellen („chemischen") Umwandlung im System entspricht, bemerke man zunächst, dass das in (3) vorkommende Volumenintegral, den Gleichungen (6) zufolge, geschrieben werden kann:

$$\iiint_V dx\,dy\,dz\,G\,\delta\varrho-\iiint_V dx\,dy\,dz\,G\left(\frac{\partial\varrho}{\partial x}\delta x+\frac{\partial\varrho}{\partial y}\delta y+\frac{\partial\varrho}{\partial z}\delta z\right)$$

$$-\iint_S dS\,\varrho\,G(l\delta x+m\delta y+n\delta z)-\iint_\Sigma d\Sigma\,\varrho G(l\delta x+m\delta y+n\delta z). \tag{8}$$

Beachtet man dies, sowie die übrigen Glieder des Ausdruckes (3), so ergiebt sich die betreffende Variation gleich:

$$-\iint_S dS\,\varrho G(lDx+mDy+nDz)-\iint_\Sigma d\Sigma\,\varrho G(lDx+mDy+nDz)$$

$$-\iint_S dS\,\varrho\{(lI+mN+nM)Dx+(lN+mJ+nL)Dy+(lM+mL+nK)Dz\}$$

$$-\iint_\Sigma d\Sigma\,\varrho\{(lI+mN+nM)Dx+(lN+mJ+nL)Dy+(lM+mL+nK)Dz\}.$$

In ähnlicher Weise werden die auf die zweite Flüssigkeit sich beziehenden Glieder der Grösse $\delta\mathbf{F}$ gefunden.

Die virtuelle Arbeit, welche während der gedachten Änderung von äusseren Druckkräften, sowie von Fernewirkungen an der ersten Flüssigkeit verrichtet wird, schreiben wir folgendermassen:

$$\iint_S dS\{p_x(\delta x+Dx)+p_y(\delta y+Dy)+p_z(\delta z+Dz)\}$$

$$-\iiint_V dx\,dy\,dz\,\varrho\left(\frac{\partial\Psi}{\partial x}\delta x+\frac{\partial\Psi}{\partial y}\delta y+\frac{\partial\Psi}{\partial z}\delta z\right)$$

$$+\iint_S dS\varrho\Psi(lDx+mDy+nDz)+\iint_\Sigma d\Sigma\varrho\Psi(lDx+mDy+nDz), \tag{10}$$

indem wir sämtliche Annahmen, die in § 4 gemacht worden sind, sowie die dort eingeführten Bezeichnungen, ungeändert behalten. Für die an der zweiten Flüssigkeit geleistete Arbeit gilt ein Ausdruck analoger Gestalt.

Nun stellen wir uns die Aufgabe, das irreversible Glied $\delta' \mathbf{Q}$ zu berechnen. Bei der Bewegung der Körper soll in denselben durch Reibung Wärme entstehen; dieselbe wird durch Leitung an die an der Reaktion (der Zustandsänderung) teilnehmenden Elemente gelangen und bei diesem Vorgange verbraucht werden. Anstatt dieser reellen Verhältnisse wollen wir uns die folgenden fingierten vorstellen. Die jeweiligen, aus der Reibung hervorgehenden Wärmegewinne denken wir uns in den Elementen durch entsprechende Einwirkung geeigneter Wärmequellen sofort wieder entzogen, so dass sich die Temperatur nicht merklich ändert[1]); dafür aber sollen gleichzeitig die gedachten Quellen denjenigen Elementen entsprechende Wärmemengen zuführen, welche gerade die chemische Umwandlung erfahren.

Wir denken uns in dem Punkte (x, y, z) der ersten Flüssigkeit den „mittleren" Druck p gebildet, ferner die sechs gewöhnlichen Druckkomponenten: $p_{xx}, p_{yy}, p_{zz}, p_{yz} = p_{zy}, p_{zx} = p_{xz}, p_{xy} = p_{yx}$.
Wir nehmen an, dass die Wärmemenge, welche bei den mit $\delta x, \delta y, \delta z$ bezeichneten Verschiebungen durch Reibung entsteht, vermittelst einer (algebraisch aufzufassenden) Wärmezufuhr kompensirt werden kann, deren Wert:

$$-\iiint_v dx\,dy\,dz \Big\{(p-p_{xx})\frac{\partial \delta x}{\partial x}+(p-p_{yy})\frac{\partial \delta y}{\partial y}+(p-p_{zz})\frac{\partial \delta z}{\partial z}$$
$$-p_{yz}\Big(\frac{\partial \delta z}{\partial y}+\frac{\partial \delta y}{\partial z}\Big)-p_{zx}\Big(\frac{\partial \delta x}{\partial z}+\frac{\partial \delta z}{\partial x}\Big)-p_{xy}\Big(\frac{\partial \delta y}{\partial x}+\frac{\partial \delta x}{\partial y}\Big)\Big\} \qquad (11)$$

betragen soll. Dieser Ausdruck ist durch naheliegende Verallgemeinerung der von Sir G. G. Stokes berechneten, mit Lord Rayleighs Dissipationsfunktion nahe verwandten Grösse entstanden. Er kann auch in die Form gebracht werden:

$$\iiint_v dx\,dy\,dz \Big\{\Big[\frac{\partial p}{\partial x}-\Big(\frac{\partial p_{xx}}{\partial x}+\frac{\partial p_{xy}}{\partial y}+\frac{\partial p_{xz}}{\partial z}\Big)\Big]\delta x+$$
$$+\Big[\frac{\partial p}{\partial y}-\Big(\frac{\partial p_{yx}}{\partial x}+\frac{\partial p_{yy}}{\partial y}+\frac{\partial p_{yz}}{\partial z}\Big)\Big]\delta y+$$
$$+\Big[\frac{\partial p}{\partial z}-\Big(\frac{\partial p_{zx}}{\partial x}+\frac{\partial p_{zy}}{\partial y}+\frac{\partial p_{zz}}{\partial z}\Big)\Big]\delta z\Big\}$$
$$-\iint_S dS\,\{(p_x-pl)\,\delta x+(p_y-pm)\,\delta y+(p_z-pn)\,\delta z\}$$
$$-\iint_\Sigma d\Sigma\,\{(p_x-pl)\,\delta x+(p_y-pm)\,\delta y+(p_z-pn)\,\delta z\} \qquad (12)$$

[1]) Bei der Behandlung reibender Flüssigkeiten ist dies eine stets zu Hilfe gezogene Annahme. Vergl. Bulletin Intern. de l'Acad. des Sc. de Cracovie (1896), p. 125. Diese Zeitschr. 21, 200 (1896).

Nun wollen wir eine Grösse Γ einführen, derart, dass die Beziehungen

$$\frac{\partial p_{xx}}{\partial x}+\frac{\partial p_{xy}}{\partial y}+\frac{\partial p_{xz}}{\partial z}=\varrho\frac{\partial \Gamma}{\partial x} \tag{13a}$$

$$\frac{\partial p_{yx}}{\partial x}+\frac{\partial p_{yy}}{\partial y}+\frac{\partial p_{yz}}{\partial z}=\varrho\frac{\partial \Gamma}{\partial y} \tag{13b}$$

$$\frac{\partial p_{zx}}{\partial x}+\frac{\partial p_{zy}}{\partial y}+\frac{\partial p_{zz}}{\partial z}=\varrho\frac{\partial \Gamma}{\partial z} \tag{13c}$$

im Raume V überall erfüllt seien; sie sind als eine Hypothese zu betrachten, die jedoch, wie sich zeigen wird, mit der angenommenen Existenz des Geschwindigkeitspotentials (§ 2) aufs engste zusammenhängt. Dann lässt sich das in (12) befindliche Volumenintegral wie folgt umformen:

$$\iiint_V dx\,dy\,dz\,\varrho\left(\frac{\partial(G-\Gamma)}{\partial x}\delta x+\frac{\partial(G-\Gamma)}{\partial y}\delta y+\frac{\partial(G-\Gamma)}{\partial z}\delta z\right) \tag{14}$$

und mit Rücksicht darauf, sowie auf die übrigen in (12) vorkommenden Glieder, findet man denjenigen Teil der dissipativen Wärmeabsorption $\delta' \mathbf{Q}$, welcher (für die erste Flüssigkeit) aus der „chemischen" Umwandlung im Systeme entspringt, gleich:

$$-\iint_S dS\varrho(G-\Gamma)(lDx+mDy+nDz)$$

$$-\iint_\Sigma d\Sigma\varrho(G-\Gamma)(lDx+mDy+nDz)$$

$$-\iint_S dS\{(p_x-pl)Dx+(p_y-pm)Dy+(p_z-pn)Dz\}$$

$$-\iint_\Sigma d\Sigma\{(p_x-pl)Dx+(p_y-pm)Dy+(p_z-pn)Dz\}. \tag{15}$$

Die Glieder, welche die zweite Flüssigkeit betreffen, werden in analoger Weise berechnet.

Bei der gegenwärtigen Rechnung haben wir es absichtlich vermieden, die Dichten ϱ und ϱ' als unabhängige Variabelen einzuführen, so dass wir also von den auf die Variationen δx, δy, δz u. s. w. Bezug habenden Bedingungen, welche in § 6 aufgezählt sind, die zwei ersten einfach fortlassen dürfen und nur die dritte behalten, welcher wir durch Einführung von (2), § 6, in die Fundamentalgleichung (I), Rechnung tragen. Was endlich die die Variationen Dx, Dy, Dz, Dx', Dy', Dz' einschränkenden Bedingungen betrifft, so können wir dieselben, aus § 6, ohne jede Änderung auf die gegenwärtige Betrachtung übertragen.

§ 10. Fasst man die in § 9 vorgetragenen Ergebnisse zusammen, so entsteht folgende Gleichung:

$$\int_{t_0}^{t_1} dt \Big\{ -\iiint_{\nu} dx\,dy\,dz\,\varrho \left(\frac{\partial E}{\partial x}\delta x + \frac{\partial E}{\partial y}\delta y + \frac{\partial E}{\partial z}\delta z\right)$$

$$+ \iint_{S} dS\,\varrho E\,(lDx + mDy + nDz) + \iint_{\Sigma} d\Sigma\,\varrho E\,(lDx + mDy + nDz)$$

$$- \iiint_{\nu'} dx'dy'dz'\varrho' \left(\frac{\partial E'}{\partial x'}\delta x' + \frac{\partial E'}{\partial y'}\delta y' + \frac{\partial E'}{\partial z'}\delta z'\right)$$

$$+ \iint_{S'} dS'\,\varrho' E'\,(l'Dx' + m'Dy' + n'Dz') + \iint_{\Sigma'} d\Sigma\,\varrho' E'\,(l'Dx' + m'Dy' + n'Dz')$$

$$- \iiint_{\nu} dx\,dy\,dz\,\varrho \left(\frac{\partial G}{\partial x}\delta x + \frac{\partial G}{\partial y}\delta y + \frac{\partial G}{\partial z}\delta z\right)$$

$$+ \iint_{S} dS\varrho \left\{(lI + mN + nM)\delta x + (lN + mJ + nL)\,\delta y + (lM + mL + nK)\,\delta z\right\}$$

$$+ \iint_{\Sigma} d\Sigma\varrho \left\{(lI + mN + nM)\,\delta x + (lN + mJ + nL)\delta y + (lM + mL + nK)\delta z\right\}$$

$$+ \iint_{S} dS\,\varrho G\,(lDx + mDy + nDz) + \iint_{\Sigma} d\Sigma\,\varrho G\,(lDx + mDy + nDz)$$

$$+ \iint_{S} dS\varrho \left\{(lI + mN + nM)\,Dx + (lN + mJ + nL)Dy + (lM + mL + nK)\,Dz\right\}$$

$$+ \iint_{\Sigma} d\Sigma\varrho \left\{(lI + mN + nM)Dx + (lN + mJ + nL)Dy + (lM + mL + nK)\,Dz\right\}$$

$$- \iiint_{\nu'} dx'\,dy'\,dz'\,\varrho' \left(\frac{\partial G'}{\partial x'}\delta x' + \frac{\partial G'}{\partial y'}\delta y' + \frac{\partial G'}{\partial z'}\delta z'\right)$$

$$+ \iint_{S'} dS'\varrho' \left\{(l'I' + m'N' + n'M')\delta x' + (l'N' + m'J' + n'L')\delta y' + (l'M' + m'L' + n'K')\,\delta z'\right\}$$

$$+ \iint_{\Sigma'} d\Sigma\varrho' \left\{(l'I' + m'N' + n'M')\delta x' + (l'N' + m'J' + n'L')\,\delta y' + (l'M' + m'L' + n'K')\,\delta z'\right\}$$

$$+ \iint_{S'} dS'\,\varrho'\,G'\,(l'Dx' + m'Dy' + n'Dz')$$

$$+ \iint_{\Sigma'} d\Sigma\varrho'\,G'\,(l'Dx' + m'Dy' + n'Dz')$$

$$+ \iint_{S'} dS'\varrho' \left\{(l'I' + m'N' + n'M')\,Dx' + (l'N' + m'J' + n'L')\,Dy' + (l'M' + m'L' + n'K')\,Dz'\right\}$$

$$+ \iint_{\Sigma'} d\Sigma\varrho' \left\{(l'I' + m'N' + n'M')\,Dx' + (l'N' + m'J' + n'L')\,Dy' + (l'M' + m'L' + n'K')\,Dz'\right\}$$

$$+\int\!\!\int_S dS\,\{p_x(\delta x+Dx)+p_y(\delta y+Dy)+p_z(\delta z+Dz)\}$$

$$-\int\!\!\int\!\!\int_V dx\,dy\,dz\,\varrho\left(\frac{\partial\Psi}{\partial x}\,\delta x+\frac{\partial\Psi}{\partial y}\,\delta y+\frac{\partial\Psi}{\partial z}\,\delta z\right)$$

$$+\int\!\!\int_S dS\,\varrho\Psi(lDx+mDy+nDz)+\int\!\!\int_\Sigma d\Sigma\,\varrho\Psi(lDx+mDy+nDz)$$

$$+\int\!\!\int_{S'} dS'\,\{p_x'(\delta x'+Dx')+p_y'(\delta y'+Dy')+p_z'(\delta z'+Dz')\}$$

$$-\int\!\!\int\!\!\int_{V'} dx'\,dy'\,dz'\,\varrho'\left(\frac{\partial\Psi'}{\partial x'}\,\delta x'+\frac{\partial\Psi'}{\partial y'}\,\delta y'+\frac{\partial\Psi'}{\partial z'}\,\delta z'\right)$$

$$+\int\!\!\int_{S'} dS'\varrho'\Psi'(l'Dx'+m'Dy'+n'Dz')+\int\!\!\int_{\Sigma'} d\Sigma\varrho'\Psi'(l'Dx'+m'Dy'+n'Dz')$$

$$+\int\!\!\int\!\!\int_V dx\,dy\,dz\,\varrho\left(\frac{\partial(G-\Gamma)}{\partial x}\,\delta x+\frac{\partial(G-\Gamma)}{\partial y}\,\delta y+\frac{\partial(G-\Gamma)}{\partial z}\,\delta z\right)$$

$$-\int\!\!\int_S dS\,\{(p_x-pl)\,\delta x+(p_y-pm)\,\delta y+(p_z-pn)\,\delta z\}$$

$$-\int\!\!\int_\Sigma d\Sigma\,\{(p_x-pl)\,\delta x+(p_y-pm)\,\delta y+(p_z-pn)\,\delta z\}$$

$$-\int\!\!\int_S dS\varrho(G-\Gamma)(lDx+mDy+nDz)-\int\!\!\int_\Sigma d\Sigma\varrho(G-\Gamma)(lDx+mDy+$$

$$-\int\!\!\int_S dS\,\{(p_x-pl)\,Dx+(p_y-pm)\,Dy+(p_z-pn)\,Dz\}$$

$$-\int\!\!\int_\Sigma d\Sigma\,\{(p_x-pl)\,Dx+(p_y-pm)\,Dy+(p_z-pn)\,Dz\}$$

$$+\int\!\!\int\!\!\int_{V'} dx'\,dy'\,dz'\,\varrho'\left(\frac{\partial(G'-\Gamma')}{\partial x'}\,\delta x'+\frac{\partial(G'-\Gamma')}{\partial y'}\,\delta y'+\frac{\partial(G'-\Gamma')}{\partial z'}\,\delta z'\right)$$

$$-\int\!\!\int_{S'} dS'\,\{(p_x'-p'l')\,\delta x'+(p_y'-p'm')\,\delta y'+(p_z'-p'n')\,\delta z'\}$$

$$-\int\!\!\int_{\Sigma'} d\Sigma\,\{(p_x'-p'l')\,\delta x'+(p_y'-p'm')\,\delta y'+(p_z'-p'n')\,\delta z'\}$$

$$-\int\!\!\int_{S'} dS'\,\varrho'(G'-\Gamma')(l'Dx'+m'Dy'+n'Dz')$$

$$-\int\!\!\int_{\Sigma'} d\Sigma\,\varrho'(G'-\Gamma')(l'Dx'+m'Dy'+n'Dz')$$

$$-\int\!\!\int_{S'} dS'\,\{(p_x'-p'l')\,Dx'+(p_y'-p'm')\,Dy'+(p_z'-p'n')\,Dz'\}$$

$$-\int\!\!\int_{\Sigma'} d\Sigma\,\{(p_x'-p'l')\,Dx'+(p_y'-p'm')\,Dy'+(p_z'-p'n')\,Dz'\}$$

$$+\int\!\!\int_\Sigma d\Sigma\,\{\alpha(\delta x-\delta x')+\beta(\delta y-\delta y')+\gamma(\delta z-\delta z')\}$$

$$+\iint_S dS\,\varrho\,C(lDx+mDy+nDz)+\iint_\Sigma d\Sigma\,\varrho\,C(lDx+mDy+nDz)$$
$$+\iint_{S'} dS'\varrho'C(l'Dx'+m'Dy'+n'Dz')+\iint_\Sigma d\Sigma\,\varrho'C(l'Dx'+m'Dy'+n'Dz')$$
$$+\iint_\Sigma d\Sigma\{\varepsilon(Dx-Dx')+\varkappa(Dy-Dy')+\lambda(Dz-Dz')\}\Big\}=0. \quad (1)$$

Es folgen daraus, erstens, die überall im Raume V zu erfüllenden Gleichungen:

$$\varrho\frac{\partial E}{\partial x}+\varrho\frac{\partial \Psi}{\partial x}+\varrho\frac{\partial \Gamma}{\partial x}=0 \quad \text{u. s. w.} \quad (2^a)$$

welche [ganz ebenso wie die Gleichungen (16) in § 8] wie folgt geschrieben werden können:

$$\varrho\frac{du}{dt}-\varrho X+\frac{\partial p_{xx}}{\partial x}+\frac{\partial p_{xy}}{\partial y}+\frac{\partial p_{xz}}{\partial z}=0 \quad \text{u. s. w.,} \quad (3^a)$$

somit also die Bewegungsgleichungen in allgemeiner Form darstellen. Es ergeben sich, zweitens, ähnliche Gleichungen für die zweite Flüssigkeit. An der Oberfläche S ist ferner:

$$\varrho(lI+mN+nM)+pl=0; \quad (4^a)$$
$$\varrho(lN+mJ+nL)+pm=0; \quad (4^b)$$
$$\varrho(lM+mL+nK)+pn=0; \quad (4^c)$$

aus diesen Gleichungen, die mit den früheren (7), § 9, identisch sind, wird leicht die Beziehung:

$$\varrho(l^2I+m^2J+n^2K+2mnL+2nlM+2lmN)+p=0 \quad (5)$$

gewonnen. An der Oberfläche S müssen endlich die Gleichungen:

$$\varrho(E+\Psi+\Gamma+C)l+\varrho(lI+mN+nM)+pl=0 \quad (6^a)$$
$$\varrho(E+\Psi+\Gamma+C)m+\varrho(lN+mJ+nL)+pm=0 \quad (6^b)$$
$$\varrho(E+\Psi+\Gamma+C)n+\varrho(lM+mL+nK)+pn=0 \quad (6^c)$$

erfüllt sein, welche, mit den Gleichungen (4) verglichen, die einzige Gleichung:

$$E+\Psi+\Gamma+C=0 \quad (7)$$

liefern; dieselbe ist offenbar als das Integral der Bewegungsgleichungen zu betrachten. Ganz ähnliche Gleichungen ergeben sich als an der Oberfläche S' gültig; es kommt insbesondere die Beziehung:

$$E'+\Psi'+\Gamma'+C=0 \quad (8)$$

dieselbe Konstante wie (7), enthaltend, zu Stande. Daher wird aus (7) und (8) die neue Gleichung:

$$E-E'+\Psi-\Psi'+\Gamma-\Gamma'=0 \quad (9)$$

gefunden. In derselben darf man die allgemeinste Form erblicken

welche die klassische Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichtes [(26), § 8.] annehmen kann und in dem jetzt behandelten Falle auch thatsächlich annimmt. Ist keine Reibung vorhanden, so erhalten die Grössen L, M, N den Wert Null und die Grössen I, J, K den Wert $-\varrho\,\partial f/\partial\varrho$; daher folgt aus (5) die früher (§ 8) gewonnene Beziehung $p=\varrho^2\partial f/\partial\varrho$, und man kann, wie dort bewiesen worden ist, anstatt G die Grösse $f+p/\varrho$ setzen [§ 8, Gleichung (18)]. Andererseits sieht man aber unmittelbar ein, dass sich zugleich Γ auf G reduziert. Somit reduziert sich dann die obige Gleichung (9) auf die Gleichung (25) in § 8, so dass also, wie zu erwarten war, unsere jetzige Theorie als speziellen Fall die früher gegebene einfachere enthält. Es bedarf wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden, dass die Grösse $f+p/\varrho$ mit dem (auf die Masseneinheit bezogenen) „totalen thermodynamischen Potential (für konstanten Druck)" identisch ist.

Für die Oberfläche Σ folgen noch aus (1) die Gleichungen:

$$\varrho(lI+mN+nM)-p_x+pl+\alpha=0; \qquad (10^a)$$
$$\varrho(lN+mJ+nL)-p_y+pm+\beta=0; \qquad (10^b)$$
$$\varrho(lM+mL+nK)-p_z+pn+\gamma=0; \qquad (10^c)$$
$$\varrho'(l'I'+m'N'+n'M')-p'_x+p'l'-\alpha=0; \qquad (11^a)$$
$$\varrho'(l'N'+m'J'+n'L')-p'_y+p'm'-\beta=0; \qquad (11^b)$$
$$\varrho'(l'M'+m'L'+n'K')-p'_z+p'n'-\gamma=0; \qquad (11^c)$$

$$\varrho(E+\Psi+\Gamma+C)l+\varrho(lI+mN+nM)+pl-p_x+\varepsilon=0;$$
$$\varrho(E+\Psi+\Gamma+C)m+\varrho(lN+mJ+nL)+pm-p_y+\varkappa=0;$$
$$\varrho(E+\Psi+\Gamma+C)n+\varrho(lM+mL+nK)+pn-p_z+\lambda=0;$$
$$\varrho'(E'+\Psi'+\Gamma'+C)l'+\varrho'(l'I'+m'N'+n'M')+p'l'-p'_x-\varepsilon=0;$$
$$\varrho'(E'+\Psi'+\Gamma'+C)m'+\varrho'(l'N'+m'J'+n'L')+p'm'-p'_y-\varkappa=0;$$
$$\varrho'(E'+\Psi'+\Gamma'+C)n'+\varrho'(l'M'+m'L'+n'K')+p'n'-p'_z-\lambda=0;$$

Mit den Gleichungen (4) und (6), sowie mit den für den zweiten Körper gebildeten analogen, verglichen, liefern diese Gleichungen Folgendes:

$$-p_x+\alpha=0; \qquad (14^a) \qquad -p'_x-\alpha=0; \qquad (15^a)$$
$$-p_y+\beta=0; \qquad (14^b) \qquad -p'_y-\beta=0; \qquad (15^b)$$
$$-p_z+\gamma=0; \qquad (14^c) \qquad -p'_z-\gamma=0; \qquad (15^c)$$
$$-p_x+\varepsilon=0; \qquad (16^a) \qquad -p'_x-\varepsilon=0; \qquad (17^a)$$
$$-p_y+\varkappa=0; \qquad (16^b) \qquad -p'_y-\varkappa=0; \qquad (17^b)$$
$$-p_z+\lambda=0; \qquad (16^c) \qquad -p'_z-\lambda=0; \qquad (17^c)$$

An jedem Orte der Oberfläche Σ ist daher, wie früher:

$$p_x' = -p_x; \quad p_y' = -p_y; \quad p_z' = -p_z \tag{18}$$

doch sind im allgemeinen diese Druckkräfte jetzt nicht mehr normal gegen das betreffende Flächenelement gerichtet. Ebensowenig brauchen jetzt die an den Elementen dS und dS' einwirkenden Druckkräfte gegen diese normal gerichtet zu sein.

§ 11. Zum Schlusse wollen wir ein Beispiel anführen, auf welches unsere Ergebnisse angewandt werden können. Denken wir uns, an der freien Luft, einen Wasserstrom, in welchen ein Stück Eis mit einem Teile seiner Oberfläche eingetaucht ist. Das Stück Eis soll ruhen; die Bewegung des Wassers soll stationär sein; dann darf das Geschwindigkeitspotential φ die Zeit nicht explicite enthalten. Wir wollen folgende zwei Punkte in Betracht ziehen. Der erste (M) soll an der freien Wasseroberfläche gewählt werden, und zwar in einer Entfernung vom Eisstücke, welche, absolut genommen, sehr gering, zugleich aber hinreichend gross ist, um den Einfluss der zwischen Eis und Wasser wirksamen Adhäsionskräfte in M gänzlich vernachlässigen zu dürfen. Der zweite Punkt (M') soll an der freien Oberfläche des Eises, ebenfalls unweit der Berührungslinie mit Wasser, gewählt werden. Die Punkte M und M' liegen somit in unmittelbarer Nähe zu einander; wir wollen die Differenz der in diesen Punkten berechneten Schwerepotentiale Ψ und Ψ' vernachlässigen. Ferner haben wir, wenn wir mit q die Geschwindigkeit der Wasserteilchen bezeichnen:

$$\text{in } M\text{: } E = \tfrac{1}{2}q^2; \quad \text{in } M'\text{: } E' = 0. \tag{1}$$

Daher liefert hier die Gleichung (25) in § 8, wenn p_0 den atmosphärischen Druck bedeutet:

$$f - f' + p_0\left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\varrho'}\right) + \tfrac{1}{2}q^2 = 0. \tag{2}$$

Berechnen wir die Temperatur (sie soll ϑ heissen), welche durch diese Gleichung bestimmt ist. Nennen wir h und h' das (auf die Masseneinheit bezogene) totale thermodynamische Potential bei konstantem Druck für Wasser, resp. für Eis; d. h. wir setzen:

$$h = f + \frac{p}{\varrho}; \qquad h' = f' + \frac{p'}{\varrho'}. \tag{3}$$

Bezeichnet man mit ϑ_0 die der Celsiustemperatur Null entsprechende absolute Temperatur, so hätten wir, für $q = 0$, die Beziehung:

$$h(\vartheta_0, p_0) - h'(\vartheta_0, p_0) = 0, \tag{4}$$

während im vorliegenden Falle, der Gleichung (2) zufolge, die Gleichung gilt:

$$h(\vartheta, p_0) - h'(\vartheta, p_0) + \tfrac{1}{2}q^2 = 0. \tag{5}$$

Sind nun σ und σ' die auf die Masseneinheit bezogene, für 0^0 und den Normaldruck p_0 berechnete Werte der Entropie für Wasser, resp. für Eis, so ist bekanntlich:

$$h(\vartheta, p_0) - h(\vartheta_0, p_0) = -(\vartheta - \vartheta_0)\sigma; \tag{6}$$

$$h'(\vartheta, p_0) - h'(\vartheta_0, p_0) = -(\vartheta - \vartheta_0)\sigma', \tag{7}$$

woraus sich, in Verbindung mit (4) und (5), schliesslich

$$\vartheta - \vartheta_0 = \frac{\vartheta_0 q^2}{2L} \tag{8}$$

ergiebt, wo L die normale (für 0^0 und Normaldruck p_0 berechnete) Schmelzwärme des Eises bezeichnet. Nach Gleichung (8) würde sich, z. B. für $q = 1$ m in der Sekunde, der Unterschied $\vartheta - \vartheta_0$ gleich etwa $\frac{1}{200}{}^0$ C. ergeben; die Temperatur ϑ würde also etwa $\frac{1}{200}{}^0$ C. über 0^0 C. betragen. Wäre das Leitungsvermögen ausserordentlich gross, und könnte deswegen die durch innere Reibung entstehende Wärme augenblicklich von den schmelzenden Eiselementen verbraucht werden, so wäre dies diejenige Temperatur, welche sich von selbst in den der Grenzfläche naheliegenden Wasser- und Eiselementen einstellen müsste. Wegen der stets fortdauernden Wärmeentwickelung würde der Schmelzprozess nicht aufhören können; die Temperatur $+\frac{1}{200}{}^0$ C. ist somit keinesfalls eine eigentliche Gleichgewichtstemperatur. Bei derselben könnte nur teilweises Gleichgewicht bestehen, und zwar: der umkehrbare Teil der materiellen Umwandlung würde dort zum Gleichgewichte gelangen.

⋮

⋮

Ueber die Krystallisationsgeschwindigkeit. II.

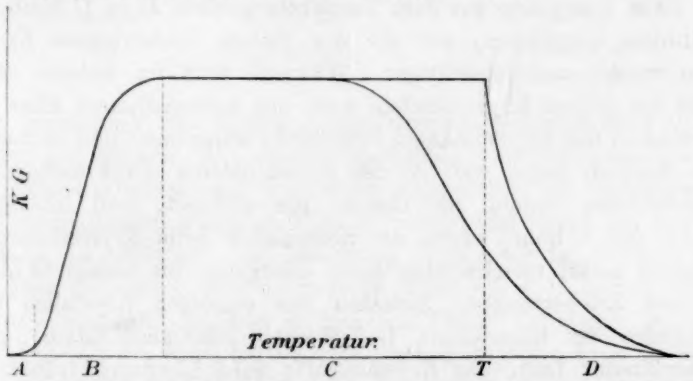
Von

G. Tammann.

(Mit 1 Figur im Text.)

Die Bemerkungen F. W. Küsters[1]) über die Krystallisationsgeschwindigkeit veranlassen mich schon jetzt, früher, als es eigentlich meine Absicht war, etwas ausführlicher auf die K. G. zurückzukommen.

Die K. G. einer Schmelze hängt von der Unterkühlung in folgenderweise ab. Beim Schmelzpunkt beginnt dieselbe vom Nullwert an schneller als proportional der Unterkühlung zu wachsen, Gebiet *A*. Von cirka 5° Unterkühlung an geht das weitere Wachstum ziemlich proportional der Unterkühlung bis zu 15°—25° Unterkühlung vor sich, Gebiet *B*. Dann wird ein konstanter, von der Unterkühlung unabhängiger Wert erreicht, Gebiet *C*, schliesslich beginnt bei weiterer Unterkühlung die K. G. an abzunehmen, Gebiet *D*.



In verschiedenen Gebieten sind die Mengen, die Struktur des Krystallisierten und der Habitus der Krystalle verschieden. Beschäftigen wir uns zuerst mit der Struktur der krystallisierten Masse.

1. Im Gebiete *A* bilden sich grössere, flächenreichere Krystalle, deren Axen zur Längsaxe des Rohrs, in dem die Krystallisation vor sich geht,

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 480—482 (1898).

sehr verschieden gerichtet sind. Je näher die Temperatur der Schmelze dem Schmelzpunkt liegt, desto grösser, klarer und flächenreicher sind die einzelnen Krystallindividuen. Ganz etwas ähnliches beobachtet man auch bei der Bildung von Krystallen aus wenig übersättigten Lösungen. Auch hier sind die einzelnen Individuen grösser und flächenreicher als diejenigen, welche sich aus stark übersättigten Lösungen ausscheiden. Die K. G. innerhalb des Gebietes *A* in Röhren zu messen, ist nicht möglich. Die Grenze zwischen den Krystallen und der Flüssigkeit ist ganz unregelmässig, und die Geschwindigkeit ihrer Verschiebung im hohen Grade von der Richtung der Krystalle zur Rohraxe abhängig. Wollte man in diesem Gebiet die K. G. messen, so müsste man das Wachstum eines einzelnen Krystalls nach jeder seiner Flächengruppen verfolgen.

Geht die Krystallisation im Gebiete *B* vor sich, so bemerkt man, dass eine Anzahl ziemlich parallel der Rohraxe gerichteter Säulen vornehmlich an ihren Enden wachsen. Die Zahl und vielleicht auch die Dicke dieser Säulen nimmt mit fortschreitender Unterkühlung zu. Bei verschiedenen Stoffen ist die Zahl und Dicke der Säulen sehr verschieden. Ist letztere bedeutend, so ist die Anzahl der Säulen gering, und umgekehrt. Anfangs bilden sich im Gebiete *B* die Säulen fast ausschliesslich in den peripheren, den Glaswänden anliegenden Teilen des Flüssigkeitscylinders, bei steigender Unterkühlung verdickt sich dieser Ring. Beim Übergange aus dem Temperaturgebiete *B* in *C* bleiben die Verhältnisse ungeändert, nur die der Grenze benachbarten Krystallpartien werden undurchsichtiger. Während man im Gebiete *B*, besonders bei groben Krystallnadeln auch mit unbewaffnetem Auge deutlich zwischen den Krystallnadeln Flüssigkeit wahrnimmt und in manchen Fällen deutlich sieht, wie bei der Krystallisation die Flüssigkeit von den gebildeten Nadeln zur Grenze hin abfliesst, weil im anderen Schenkel des *U*-Rohrs wegen der Kontraktion beim Krystallisieren die Flüssigkeit sinkt, verschwinden beim Übergange ins Gebiet *C* allmählich diese Erscheinungen. Zwischen den einzelnen Krystallen bilden sich infolge der Kontraktion Luftschichten oder auch Räume, gefüllt mit verdünnter Luft, das Krystallisierte wird hierdurch trüber. Am längsten erhalten sich noch die der Grenze benachbarten Partien durchscheinend, welche erst kurz vor dem Übergange ins Gebiet *D* ebenfalls undurchsichtig werden. Im Temperaturgebiete *D* hat es durchaus den Anschein, dass zwischen den Krystallen keine Flüssigkeit verbleibt, sondern dass auf einer Seite der Grenze nur Flüssigkeit, auf der anderen nur Krystalle sich befinden.

2. Bekanntlich ist der Umstand, dass bei der Krystallisation einer Schmelze sich zwischen den Krystallen immer Hohlräume bilden, der Bestimmung der Volumenänderung bei der Krystallisation hinderlich. Nach folgendem Verfahren gelingt es, eine vollständig durchsichtige Krystallmasse zu gewinnen. Lässt man unter Druck eine Schmelze in einer Kapillaren krystallisieren in der Weise, dass die Krystallisation an dem einen Ende des Rohrs beginnt, während in das andere offene Ende die Flüssigkeit nach Massgabe der Kontraktion bei der Krystallisation eingepresst wird, so bemerkt man, dass, je höher der Druck gesteigert wird, desto undeutlicher die Grenze zwischen Flüssigem und Krystallisiertem wird, weil mit steigendem Drucke das Krystallisierte immer klarer wird. Bei 300 Atmosphären Druck ist ein Unterschied in der Durchsichtigkeit des Krystallisierten und der Flüssigkeit kaum wahrnehmbar. Bei etwas höheren Drucken verschwindet bei der Krystallisation die Grenze zwischen Flüssigem und Krystallisiertem und könnte nur zwischen gekreuzten Nikols wieder wahrgenommen werden.

Bei Drucken von 300 Atmosphären führte Herr A. Bogojawlensky einige Bestimmungen der konstanten maximalen K. G. des Benzophenons, Schmelzp. 48°, aus. Er fand, dass dieselbe mit steigendem Druck etwas abnimmt.

Temperatur	K. G. $p=1$	K. G. $p=300$.
18·5	54·2	K. G. $_{p=1} \times 0{\cdot}964$
27·5	54·4	K. G. $_{p=1} \times 0{\cdot}935$

K. G. bezeichnet die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit in Millimetern pro Minute. Da durch Drucksteigerung die Temperatur des Schmelzpunkts steigt, mit steigender Temperatur die Geschwindigkeit von Umwandlungen steigt, so wäre bei steigendem Druck ein Anwachsen der K. G. zu erwarten. Die Erfahrung lehrt aber das Gegenteil, folglich muss der Druck noch in anderer Weise die K. G. beeinflussen. Es scheint wahrscheinlich, dass in manchen Fällen Erhöhung, in anderen Verkleinerung des K. G. bei Drucksteigerung eintreten kann, je nachdem das eine oder andere Glied des Druckeinflusses überwiegen wird.

Es wäre sehr erwünscht, ein Verfahren zu besitzen, nach dem man beliebige Quantitäten von vollkommen klarer und homogen krystallisierter Masse erhalten könnte. Impft man flüssiges, nur um 1° unterkühltes Benzophenon in einem Rohr von 3 mm Durchmesser, so erhält man zum Teil vollständig klare Schichten bis zu 10 mm Länge. Dieses Resultat macht es wahrscheinlich, dass jenes Ziel bei sehr lang-

samer Krystallisation ganz in der Nähe des Schmelzpunktes erreicht werden kann.

3. Die unmittelbare Betrachtung der Röhren, in denen die Krystallisation vor sich geht, ergiebt, dass im Gebiete B nur ein Teil der vorhandenen Flüssigkeit krystallisiert, und dass mit steigender Unterkühlung die Krystallisation der Flüssigkeit immer vollständiger wird, bis endlich die sichtbare Grenze zu den zwischen dem vollständig Krystallisierten und dem noch vollständig Flüssigen wird. Diese Erscheinungen lassen sich auch quantitativ verfolgen.

Bewirkt man in einer unterkühlten Flüssigkeit Krystallisation, so steigt während der Krystallisation die Temperatur der Flüssigkeit auf den Schmelzpunkt, wenn die bei der Krystallisation freiwerdende Wärmemenge genügt, die Temperatur der Flüssigkeit nebst Thermometer und Gefäss auf die Temperatur des Schmelzpunktes zu heben, und verbleibt beim Schmelzpunkt, solange die bei weiter fortschreitender Krystallisation ausgeschiedene Wärmemenge genügt, die Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung zu decken. Aus diesen allbekannten Erscheinungen ist zu folgern, dass an der Oberfläche eines in seiner Schmelze wachsenden Krystalls die Schmelztemperatur herrscht. Diejenigen, denen diese Bemerkung überflüssig erscheint, erlaube ich mir, auf den Abschnitt 7 zu verweisen.

Denkt man sich die Flüssigkeit während der Krystallisation von einer Hülle umgeben, die keine Wärmekapazität besitzt und keine Wärme durchlässt, so kann man für jede beliebige Unterkühlung die Menge der Krystalle und die Temperatur des Systems angeben.

Die Wärmekapazität des Systems von der Unterkühlungstemperatur T bis zum Schmelzpunkt T_0 ist, wenn die Masse der ursprünglichen Flüssigkeit gleich der Einheit, und die der später gebildeten Krystalle gleich x gesetzt wird:

$$C = \int_T^{T_0} c' \, dT + x \int_T^{T_0} (c'' - c') \, dT.$$

c' und c'' bezeichnen die spezifischen Wärmen des flüssigen und festen Stoffes.

Bei der Krystallisation wird pro Masseneinheit der Krystalle die Krystallisationswärme r frei, dieselbe nimmt mit steigender Temperatur zu, und zwar ist $\frac{dr}{dT} = c' - c''$. Bezeichnet r_0 die Krystallisations- oder Schmelzwärme beim Schmelzpunkt T_0, so ist bei einer beliebigen Temperatur T:

$$r = r_0 - \int_T^{T_0} \frac{dr}{dT}\, dT = r_0 - \int_T^{T_0} (c'' - c')\, dT.$$

Setzt man $C = xr$, so folgt:

$$x = \frac{\int_T^{T_0} c'\, dT}{r_0} \quad \text{oder} \quad x = \frac{c'_m\, \Delta T}{r_0},$$

wenn ΔT die Unterkühlung, $T_0 - T$ und c'_m die mittlere spezifische Wärme der Flüssigkeit zwischen T_0 und T bezeichnet. Die Temperatur T', bei der $x = 1$ wird, bei der die ganze unterkühlte Flüssigkeitsmenge, vollständig krystallisiert, während die Temperatur der Krystalle noch bis zur Temperatur ihres Schmelzpunktes steigt, ergiebt sich zu:

$$T' = T_0 - \frac{r_0}{c'_m}.$$

Dieses Resultat ist unabhängig von der Masse der ursprünglich vorhandenen Flüssigkeit und kann daher auch auf eine beliebige Elementarschicht übertragen werden. Infolge dessen ist T' auch diejenige Temperatur, bei der die K. G. von ihrem konstanten maximalen Betrage abzunehmen beginnt, wenn der Prozess der Krystallisation in jeder Elementarschicht adiabatisch verläuft. In Wirklichkeit wird der Abfall der K. G. schon bei höheren Temperaturen als T' eintreten, weil der Prozess in Wirklichkeit nicht adiabatisch verläuft. Je grösser die K. G., und je mehr der Wärmeabfluss aus der Grenzschicht herabgedrückt wird, desto näher wird die Temperatur des wirklich beobachteten Abfalles der K. G. der Temperatur T' kommen.

So z. B. ist beim Betol $r_0 = 17{\cdot}1$ Kal. c'_m die spezifische Wärme des flüssigen Betols zwischen 45 und 95° dem Schmelzpunkt 0·34, hieraus folgt $T = 45°$. In Wirklichkeit beginnt aber der Abfall der K. G. in einem Rohr von 3 mm Durchmesser und 0·5 mm Wandstärke schon bei einer Badtemperatur von 66°, in einem Rohre von 5 mm Durchmesser und 0·5 mm Wandstärke bei der Badtemperatur 58°.

Die konstante maximale K. G. des bei 95° schmelzenden Betols beträgt nur ca. 1 mm pro Minute, dieselbe ist also recht unbedeutend, und daher die Aussicht vorhanden, bei anderen Stoffen mit grösserer K. G., die Temperatur, bei welcher der beobachtete Abfall der K. G. eintritt, mit der Temperatur T' fast zur Deckung zu bringen. Ein solches Beispiel kann noch nicht angeführt werden, da bei mehreren in dieser Richtung untersuchten Stoffen von grösserer K. G. die Zahl der spontan

sich bildenden Kerne in der Nähe von T' zu gross wird, um hier die Messungen fortsetzen zu können.

Um eine Vorstellung von der Menge der in einem kleinen Zeitintervall in einer Elementarschicht krystallisierenden Flüssigkeit in verschiedenen Unterkühlungsgebieten zu erhalten, sei für einen häufig vorkommenden Fall die Rechnung ausgeführt. Ist $c'_m = 0{\cdot}33$ und $r_0 = 21$ cal., so ist die Menge der Krystalle x in Prozenten der ursprünglichen Flüssigkeit bei verschiedenen Unterkühlungen ΔT, $x = 0{\cdot}75\,\Delta T$. Im Gebiete A sind in der Grenzschicht nur bis 8 % Krystalle 92 % Flüssigkeit vorhanden, im Gebiete B von 8—24 % Krystalle, im Gebiete C von 24—100 % Krystalle.

4. Ausser der Menge der Krystalle und ihrer Lagerung in der Grenzschicht kommt noch der Habitus der Krystalle in Betracht. Die K. G. hat den Charakter eines Vektors, dieselbe hat in verschiedenen Richtungen des Krystalles verschiedene Werte. Jeder dieser Vektoren hängt von den Bedingungen, unter denen die Krystallisation vor sich geht, ab. Betreffs dieser Abhängigkeit lehrt die Erfahrung Folgendes. Bei wachsender Unterkühlung ändert sich das Verhältnis der verschiedenen Vektoren, einer derselben wächst besonders stark, so dass der Krystall die Form einer Säule oder einer Nadel annimmt. Etwas ganz ähnliches findet bei wachsender Übersättigung von Lösungen statt. Siehe die sich auf Phtalsäure beziehenden Abbildungen in Lehmanns Molekularphysik **1**, 303. 1888.

Im Gebiete B geht also der Anwachs hauptsächlich an den Flächen, welche die Enden der Säule begrenzen, vor sich, infolge dessen ist hier die im Rohr gemessene K. G. proportional der Unterkühlung, da die Menge des Krystallisierenden nahe proportional der Unterkühlung wächst. Im Gebiete C ist dagegen der Anwachs in der Richtung des schnellsten Wachstums unabhängig von der Unterkühlung, infolge dessen muss hier mit steigender Unterkühlung die Dicke der Säulen oder ihre Anzahl zunehmen. Es scheint gewöhnlich hauptsächlich letzteres stattzufinden. Im Gebiete D liegen die Verhältnisse anders, hier sinkt die Temperatur der Grenzschicht mit der Unterkühlung, die Anlagerung geht parallel der Grenze, die mehr oder weniger rauh erscheint, in Wirklichkeit aber aus einem zarten Mosaik dicht aneinander gerückten Säulchen besteht, welche an ihren in die Flüssigkeit ragenden Enden schief abgeschnitten sind oder Pyramiden tragen, vor sich.

Um die soeben geschilderten Verhältnisse kurz zu rekapitulieren, denke man sich die bei verschiedenen Badtemperaturen im U-Rohr

während der Zeiteinheit gebildeten Krystalle zu einer Masse von kreisförmigem Querschnitt und der Länge der linearen K. G. pro Minute vereinigt. Im Gebiete *B* wächst hauptsächlich die Länge dieser Gebilde, im Gebiete *C* bleibt ihre Länge unverändert, und ihr Querschnitt wächst proportional der Unterkühlung, im Gebiete *D* ist der Querschnitt fast gleich dem Lumen des Rohrs, in dem die Krystallisation vor sich geht.

Man bemerkt, dass von den verschiedenen Vektoren, welche den flächenreichen Krystallen, die sich nahe dem Schmelzpunkt bilden, eigentümlich sind, nur einer der Messung zugänglich ist, und zwar derjenige, welcher den grössten Wert besitzt. Hieraus folgt, dass die Gestalt der Krystalle, die sich aus stark unterkühlten Flüssigkeiten bilden, eine besonders einfache sein muss, da die Bildung aller Flächen geringerer K. G. unterdrückt wird durch das rapide Wachstum der Flächen maximaler Geschwindigkeit.

Die Lage des Vektors der K. G. zu den anderen Vektoren und ihre Wertverhältnisse zu einander zu untersuchen, dürfte eine lohnende Aufgabe für den Krystallographen sein.

5. Es fragt sich nun, wie die Thatsachen, welche betreffs der K. G. festgestellt wurden, zu unseren bisherigen Erfahrungen über die Geschwindigkeit anderer ähnlicher Vorgänge sich verhalten. Auffallend ist es, dass in den Gebieten *A* u. *B* die K. G. wächst, trotzdem die Temperatur der Grenzschicht im ganzen Gebiete *B* die des Schmelzpunkts ist, wir haben also hier den bisher ohne Beispiel dastehenden Fall, dass sich eine Umwandlungsgeschwindigkeit trotz konstanter Temperatur ändert. Im Gebiete *C* finden wir dagegen die Unveränderlichkeit der K. G. bei konstanter Temperatur der Grenzschicht wieder und im Gebiete *D* den gewohnten Abfall der Geschwindigkeit mit fallender Temperatur.

Zur Lösung jenes Widerspruchs könnte man sich vorstellen, dass über die Grenzschicht hinaus eine Einwirkung der Krystalle auf die Flüssigkeit, welche die Krystallisation vorbereitet, sich erstreckt, und dass diese Einwirkung zuerst mit steigender Unterkühlung wächst, bis dieselbe einen konstanten, weiterhin von der Unterkühlung unabhängigen Wert erreicht.

6. In der ersten Mitteilung über K. G. wurde darauf hingewiesen, dass das Anwachsen der K. G. im Gebiete *B* vielleicht durch nicht vollständige Reinheit der Schmelzen und durch nicht parallele Lagerung der Krystalle in der Richtung der Rohraxe bedingt sei. Diese beiden

Umstände spielen eine gewisse Rolle, doch genügen dieselben nicht den Anwachs der K. G. im Gebiete *B* zu erklären. Der Einfluss der nicht parallelen Lagerung macht sich ganz besonders bemerkbar im Gebiete *A* und verursacht hier bei Wiederholung der Messung unter denselben Bedingungen sehr bedeutende Abweichungen. Im Gebiete *B* tritt dieser Einfluss immer mehr zurück.

Geringe Beimengungen üben auf die K. G. einen erheblichen Einfluss. Doch erreicht bei wiederholtem Umkrystallisieren die K. G. zuerst im Gebiete *B*, dann erst im Gebiete *C* Werte, die sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht ändern (Benzyl.) Der Einfluss von Beimengungen in den Schmelzen wächst also mit dem Betrage der K. G. Aus diesem Grunde ist es nicht wahrscheinlich, dass die kleinen restirenden Beimengungen von gelöster Luft etc. einen merklichen Einfluss auf die K. G. im Gebiete *B* ausüben.

Besondere Beachtung verdient die Abhängigkeit der Verteilung der in der Schmelze gelösten Stoffe zwischen Krystallisiertem und Flüssigem von der Unterkühlung. Man kann sich betreffs derselben leicht orientieren, wenn man die Schmelze färbt und dieselbe zwischen Deckglas und Objektträger impft. Geht die Krystallisation im Gebiet *A* vor sich, so erhält man vollständig farblose Krystalle, zwischen denen man nur wenige granuliert gefärbte Partien bemerkt. Unterkühlt man dann tiefer, so wird die Zahl der farblosen Krystalle geringer, die granuliert gefärbten Krystallpartien mehren sich. Bei noch tieferer Unterkühlung im Gebiete *C* krystallisiert die Schmelze ganz homogen gefärbt. Präparate, an denen man die Abhängigkeit der Verteilung von der Unterkühlung bequem zeigen kann, lassen sich leicht beim Schmelzen von Benzophenon mit Zusatz von Rosolsäure oder Brillantgrün erhalten. Malachitgrün krystallisiert bei der Krystallisation des Benzophenons zum Teil selbst. Kühlt man ein im Gebiete *A* krystallisierendes Präparat schnell auf 15°, so kann man die Teile, bis zu denen die Krystallisation im Gebiete *A* vorgeschritten war, sehr deutlich von denen, die bei niederen Temperaturen krystallisierten, unterscheiden. Fast farblos und homogen tief rot oder grün gefärbt.

Der Teilungskoëffizient des gelösten Stoffs zwischen den Krystallen und der Schmelze nimmt mit steigender Unterkühlung rasch zu. Will man einen Stoff durch Krystallisation aus seiner Schmelze reinigen, so hat man das nahe beim Schmelzpunkt zu thun. Will man aber feste Lösungen erhalten, so hat man tiefer zu unterkühlen. Graues und weisses Gusseisen. —

7. Die in der Figur dargestellte Abhängigkeit der K. G. von der Temperatur kann sich unter Umständen ändern. Bestimmend für das Diagramm sind die Werte von T und der konstanten maximalen K. G. Ist T bei kleiner Schmelzwärme gering und die konstante maximale K. G. sehr erheblich, so kann es, bevor mit wachsender Unterkühlung der konstante maximale Wert erreicht wird, zur Bildung eines Maximums kommen. Ein solcher Fall liegt möglicherweise beim gelben Phosphor vor. Andererseits kann, wenn die maximale K. G. gering ist, unter 1 mm pro Minute, die Wärmeabfuhr durch Leitung im Vergleich zur während der Krystallisation frei werdenden Wärme so bedeutend werden, dass der Abfall der K. G. gleich nach Erreichung der maximalen konstanten K. G. oder noch vor derselben eintritt. In beiden Fällen besitzt die K. G. in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum, in diesen Fällen wird die konstante maximale K. G. der Beobachtung unzugänglich.

8. Auf die Einwände von F. W. Küster wäre Folgendes zu erwidern:

1. Gegen die Annahme, dass in der Grenzschicht die Temperatur des Schmelzpunkts sich einstellt, bemerkt Küster: „Das scheint mir nicht möglich zu sein. Denn herrschte hier Schmelztemperatur, so hätten wir doch Gleichgewicht zwischen der festen und flüssigen Phase, die Krystallisation schreitet aber fort, folglich muss die Temperatur in der Berührungsschicht unterhalb der Schmelztemperatur liegen."

Gleichgewicht in einem System kann nur dann eintreten, wenn jeder Faktor, von dem dasselbe abhängt, in allen Punkten des Systems seinen dem Gleichgewichtszustande eigentümlichen Wert angenommen hat. Hier kann an der Grenzschicht sehr wohl die Temperatur des Schmelzpunkts herrschen, ohne dass Gleichgewicht einzutreten braucht, denn nach beiden Seiten der Grenzschicht fällt die Temperatur ab, nach der flüssigen Phase schneller als nach der festen Phase.

2. Noch ein weiterer Grund wird von Küster angeführt, der beweisen soll, dass in der Grenzschicht nicht die Temperatur des Schmelzpunkts herrschen kann. Er sagt: „jeder Fällung geht ein Übersättigungszustand voraus, die Berührungsschicht selbst ist also übersättigt, d. h. unterkühlt." Sollte es sich hier nicht um eine petitio principii handeln.

3. Einige Zeilen weiter bekennt sich Küster selbst zur Annahme der Schmelztemperatur in der Grenzschicht und leitet unter dieser Annahme die Proportionalität zwischen der K. G. und Unterkühlung ab.

Diese Ableitung wäre allgemein richtig, wenn die Fläche, an welcher der Ansatz der krystallisierten Substanz erfolgt, eine ununterbrochene Ebene wäre. Wie die Verhältnisse wirklich liegen, ist oben beschrieben worden.

4. Schliesslich umschreibt Küster die Thatsache der maximalen von der Temperatur unabhängigen K. G. durch Annahme eines Assimilisationsvermögens für genügend kalte Moleküle, welches wie die K. G. von der Unterkühlung abhängt. Die befremdende Annahme, genügend kalter Moleküle gehört wohl zu jenem Überschuss von Hypothesen, der in die zu fordernde Minimalzahl nicht mit eingeht.

$\frac{12.}{24.}$ April 1898.

Die Knallgasdissociation des Wassers in Gemengen von Wasser und Aethylalkohol.

Von

R. Luther.

Über die Verschiedenheit der Gleichgewichtskonstante ein und derselben chemischen Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln liegt bisher nur sehr wenig Material vor. Das Durchrechnen eines derartigen Falles auf Grund anderweitiger Experimentalbestimmungen kann daher — in Ermangelung direkter Bestimmungen — wohl von einigem Interesse sein.

Die vorliegende Rechnung bezieht sich auf die Änderung der nichtelektrolytischen (Knallgas-)Dissociation des Wassers bei steigendem Zusatz von Äthylalkohol. Löwenherz[1]) fand bekanntlich, dass die elektrolytische Dissociation des Wassers mit steigendem Alkoholgehalt stetig abnimmt. Bemerkenswert ist daher, dass — wie aus der vorliegenden Arbeit hervorgeht — für die nichtelektrolytische Dissociation ein derartiges Parallelgehen nicht besteht: Die Dissociationskonstante nimmt mit steigendem Alkoholgehalt anfangs etwas ab, später dagegen stark zu.

Die Berechnung der Änderung der Gleichgewichtskonstante für

$$2H_2O \gtrless 2H_2 + O_2$$

geschieht auf Grund der zuerst von Nernst[2]) explicite entwickelten Beziehung, welche zwischen den Gleichgewichtskonstanten einerseits und den Löslichkeits-, resp. Verteilungskoëffizienten der einzelnen Bestandteile andererseits besteht.

Für das obige Gleichgewicht z. B. gelten in zwei verschiedenen Lösungsmitteln A und B die Beziehungen:

$$K_A(H_2O_A)^2 = (H_A)^2 . O_A \text{ und } K_B(H_2O_B)^2 = (H_B)^2 . O_B,$$

wo die Formelsymbole gleichzeitig die aktiven Mengen der betreffenden Molekelgattung in den beiden Lösungsmitteln und K_A und K_B die Gleichgewichts-, in diesem Falle die Dissociationskonstanten bedeuten.

Aus diesen beiden Gleichungen ergiebt sich:

$$\frac{K_A}{K_B} = \frac{H_A^2 . O_A . (H_2O_B)^2}{H_B^2 . O_B (H_2O_A)^2}.$$

Für das Verhältnis der aktiven Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff

[1]) Diese Zeitschr. **20**, 283 (1896). [2]) Diese Zeitschr. **8**, 110 (1891).

$\left(\frac{H_A}{H_B}\right.$, resp. $\left.\frac{O_A}{O_B}\right)$ kann man nach Nernst[1]) das Verhältnis der Löslichkeiten setzen; für das Verhältnis der aktiven Mengen des Wassers nach Nernst[2]) — das Verhältnis der Partialdrucke des Wasserdampfes.

Für die Gültigkeit der obigen Formeln werden folgende Annahmen als richtig vorausgesetzt.

1. Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes bis in die hohen Verdünnungen, um die es sich hier handelt[3]).

2. Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes der Unabhängigkeit der Partialdrucke.

3. Gültigkeit des Henry-Daltonschen Absorptionsgesetzes auch für gemengte Lösungsmittel. [2 und 3 zusammen sind identisch mit der Annahme, dass die osmotischen Gesetze auch in gemengten Lösungsmitteln (wenigstens für gelöste Gase) gelten[4])].

Für reines Wasser, sowie für Gemenge von Wasser und Äthylalkohol lassen sich nun sämtliche erforderliche Daten mit einiger Annäherung aus vorhandenen Experimentalbestimmungen berechnen.

Die von mir benutzten Zahlen über die Löslichkeit von Sauerstoff und Wasserstoff interpoliere ich aus den Bestimmungen von Lubarsch[5]) und Timofejew[6]).

Die Zahlenwerte für den Partialdruck des Wasserdampfes über Gemengen von Wasser und Alkohol sind auf einem ziemlichen Umwege gewonnen, der weiter unten gesondert besprochen werden soll.

Die folgende Tabelle giebt die benutzten Zahlenwerte und die daraus berechneten Werte für $\frac{K_{\text{Alkohol}}}{K_{\text{Wasser}}}$:

Gewichtsprozente Alkohol	$\frac{O_{\text{Alkohol}}}{O_{\text{Wasser}}}$	$\frac{H_{\text{Alkohol}}}{H_{\text{Wasser}}}$	$\frac{H_2O_{\text{Alkohol}}}{H_2O_{\text{Wasser}}}$	K
0	1	1	1	1
10	0·93	0·74	0·984	0·52
20	0·87	0·63	0·918	0·39
30	0·87	0·58	0·871	0·39
40	1	0·79	0·879	0·88
50	1·17	1·05	0·822	1·9
60	1·50	1·21	0·789	3·5
70	1·70	1·58	0·780	7·0
80	1·90	2·32	0·689	21
90	4·33	3·05	0·412	238
Dampfraum	$\frac{100}{3·0}$	$\frac{100}{1·9}$	0·0000168	$3·27.10^{14}$

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 110 (1891). [2]) Diese Zeitschr. **11**, 345 (1893).
[3]) Vergl. dagegen Bohr, Wied. Ann. **35**, 430 (1888).
[4]) Nernst, Diese Ztschr. **11**, 1 (1893). Roloff, Diese Ztschr. **11**, 7 (1893).
[5]) Wied. Ann. **37**, 524 (1889). [6]) Diese Zeitschr. **6**, 141 (1890).

Die letzte Zeile ist unter der Voraussetzung berechnet, dass die aktive Menge des Wassers proportional seiner Volumenkonzentration ist.

Im Anschluss an diese Tabelle mag hier der absolute Zahlenwert der Dissociationskonstante von Wasserdampf angeführt werden, wie er sich aus der jetzt mit einiger Sicherheit bekannten elektrolytischen Zersetzungsspannung des Wassers ergiebt. Aus den Bestimmungen von Smale[1]), Le Blanc[2]) und Glaser[3]) findet man als Mittelwert 1·075 V.

Daraus ergiebt sich K_{Dampf} zu rund $5 \cdot 10^{-73}$. Die Konzentrationen von Wasserstoff und Sauerstoff in gesättigtem Wasserdampf von 20° berechnen sich zu rund $10 \cdot 10^{-27}$, resp. $5 \cdot 10^{-27} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ und der Dissociationsgrad zu $10 \cdot 10^{-24}$[4]).

Die Berechnung des Partialdruckes des Wasserdampfes über Wasseralkoholgemengen geschah auf folgendem Wege.

Aus Messungen von Pictet und Altschul[5]), sowie Wroblewsky und Olszewsky[6]) kennen wir die Gefriertemperaturen verschiedener Wasseralkoholgemenge[7]). Da sich nach Barendrecht[8]) bis zu — 70° reines Eis ausscheidet, so ist beim Gefrierpunkt der Partialdruck des Wasserdampfes über dem Gemenge gleich dem Dampfdruck des Eises.

Das Verhältnis der Dampfdrucke von Eis und (überkaltetem) Wasser lässt sich nach der bekannten Kirchhoffschen[9]) Formel:

$$\frac{d \ln \frac{p_{\text{Eis}}}{p_{\text{Wasser}}}}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

berechnen, wo q die Schmelzwärme von 18 g Eis bedeutet. Als Schmelzwärme nehme ich den Wert $\frac{q}{18} = 80 - 0{\cdot}526\,(273 - T)$[10]) an. Da für $T = 273$ $\ln \frac{p_w}{p_e} = 0$ ist, so ergiebt sich die Formel $\log \frac{p_e}{p_w} = \frac{251{\cdot}1}{T} + 4{\cdot}782 \log T - 12{\cdot}570$, deren Ausrechnung gut mit den Bestimmungen von Fischer[11]) übereinstimmt. Ein etwaiges Auftreten einer neuen

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 577 (1894). [2]) Diese Zeitschr. **12**, 333 (1893).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 355 (1897).

[4]) Vergl. Helmholtz, Gesammelte Abhandl. III, 92. — Arrhenius, Diese Zeitschr. **11**, 805 (1893). — Sokolow, Wied. Ann. **58**, 209 (1896); **59**, 802 (1896).

[5]) Diese Zeitschr. **16**, 18 (1895). [6]) Wied. Ann. **20**, 243 (1883).

[7]) Vergl. auch Raoult, Ann. de chim. et phys. (5) **20**, 217 (1880). — Pickering, Journ. Chem. Soc. (1893), 998.

[8]) Diese Zeitschr. **20**, 234 (1896).

[9]) Pogg. Ann. **104**, 612 (1856); vergl. auch Nernst, Theoret. Chemie 104.

[10]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 96.

[11]) Wied. Ann. **28**, 418 (1885).

Krystallform des Eises bei tiefen Temperaturen[1]) wird keinen wesentlichen Einfluss auf die Rechnung haben, da die polymorphen Umwandlungen besonders in der Nähe des Umwandlungspunktes meist nur mit sehr kleinen Energieänderungen verbunden sind.

Für eine bestimmte Temperatur (die Gefriertemperatur) ist also das Dampfdruckverhältnis von reinem Wasser zu gegebenem wässerigen Alkohol bekannt. Für eine beliebige andere Temperatur lässt es sich nach derselben Kirchhoffschen Formel berechnen, wenn man mit q die Vermischungswärme von 18 g Wasser mit einer sehr grossen Menge dieses gegebenen Alkohols bezeichnet. Diese Vermischungswärme sowie ihr Temperaturkoëffizient lässt sich aus den Beobachtungen von Dupré und Page[2]) angenähert interpolieren.

Ich nehme folgende Zahlen an:

Gewichtsprozente Alkohol	$q/18$.
10	$1{\cdot}57 + 0{\cdot}014\,(293 - T)$
20	$5{\cdot}18 + 0{\cdot}053\,(293 - T)$
30	$9{\cdot}30 + 0{\cdot}139\,(293 - T)$
40	$13{\cdot}88 + 0{\cdot}207\,(293 - T)$
50	$15{\cdot}92 + 0{\cdot}218\,(293 - T)$
60	$15{\cdot}51 + 0{\cdot}209\,(293 - T)$
70	$13{\cdot}88 + 0{\cdot}227\,(293 - T)$
80	$11{\cdot}16 + 0{\cdot}224\,(293 - T)$
90	$12{\cdot}77 + 0{\cdot}164\,(293 - T)$

Daraus berechnen sich für 20° die Dampfdruckverhältnisse $\frac{H_2O_{\text{Alkohol}}}{H_2O_{\text{Wasser}}}$ wie sie in Spalte I der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Diese Zahlen sind zur Berechnung von k benutzt worden. Ausserdem enthält die Tabelle in II die Werte für $\frac{H_2O_{\text{Alkohol}}}{H_2O_{\text{Wasser}}}$, wie sie aus der Formel $\frac{n}{N+n}$ resultieren.

Gewichtsprozente Alkohol	I.	II.
10	0·984	0·958
20	0·918	0·911
30	0·871	0·856
40	0·879	0·793
50	0·822	0·719
60	0·789	0·630
70	0·780	0·523
80	0·689	0·390
90	0·412	0·221

[1]) Barendrecht, loc. cit.; Pictet und Altschul, loc. cit.

[2]) Philos. Trans. **159**, 591 (1869—1870).

Leipzig, Mai 1898.

Beiträge
zur Theorie der Dampfspannung homogener Gemische.

Von

F. Dolezalek.

(Aus dem Institut für Elektrochemie zu Göttingen.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

Seitdem durch die bahnbrechenden Arbeiten von H. v. Helmholtz und W. Gibbs erwiesen ist, dass für den Verlauf einer Reaktion nicht, wie man früher glaubte, die mit derselben verbundene Wärmetönung massgebend ist; sondern nur die Änderung der frei verwandelbaren Energie, so ist es, wie Nernst in seiner „Theoretischen Chemie" treffend schreibt, die klar vorgezeichnete Aufgabe der Thermochemie, die Messungen des Betrages der Änderungen der freien Energie, welche mit einem chemischen Prozess verbunden sind, mit möglichster Genauigkeit und möglichst im gleichen Umfange durchzuführen, in welchem man die Änderungen der Gesamtenergie durch Messung der Wärmetönungen erforscht hat. Bei den einfachsten Reaktionen, die wir kennen, bei der Konzentrationsänderung von Lösungen, können wir dieses Ziel auf verschiedene Weise erreichen, denn wir sind in dem Besitz mehrerer Wege, um diesen Prozess isotherm und reversibel zu leiten, wie z. B. durch isotherme Destillation, elektrische Überführung, Osmose, auswählende Löslichkeit u. dgl. Der erste Weg ist von Kirchhoff in seiner berühmten ersten Anwendung der Thermodynamik auf chemische Systeme eingeschlagen worden. Die elektrolytische Überführung und ihre Beziehung zur isothermen Destillation hat H. v. Helmholtz in seiner Theorie der Konzentrationsströme entwickelt, und die letzten Wege sind in den neueren Theorien des osmotischen Druckes von van't Hoff, Nernst u. a. verfolgt worden. Uns soll hier nur der von v. Helmholtz eingeschlagene Weg beschäftigen.

Zur Bestimmung der Änderung der freien Energie, welche mit der Konzentrationsänderung einer Lösung verbunden ist, benutzt v. Helmholtz ein reversibeles galvanisches Element, in welchem bei Stromlieferung in der flüssigen Phase nichts weiter als die Konzentration geändert wird (z. B. der $ZnCl_2$-Lösung im Kalomelelement). Zwei derartige Elemente, welche mit verschieden konzentrierten Lösungen ge-

füllt sind, schaltet er gegeneinander und entnimmt sodann diesem System eine Strommenge, welche der Zersetzung, bezw. Bildung von 1 g-Äquivalent des gelösten Stoffes entspricht, nämlich eine Elektrizitätsmenge von 96540 Coulomb. Da hierbei der Verbrauch an festen Stoffen (z. B. Zink, Quecksilber, Kalomel) in dem einen Element genau durch die Bildung einer gleichen Menge derselben Stoffe in dem anderen Element gedeckt wird, gleichzeitig aber in der konzentrierteren Lösung 1 g-Äquivalent des gelösten Stoffes verbraucht, in der verdünnteren 1 g-Äquivalent gebildet wird, so besteht der stromliefernde Prozess in diesem System von zwei gegeneinander geschalteten Elementen gleichsam nur in einem Transport von 1 g-Äquivalent gelösten Stoffes aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung.

Die durch diese Konzentrationsänderung bewirkte Änderung der freien Energie F ist folglich gegeben durch die von dem System geleistete elektrische Arbeit, da elektrische Energie frei verwandelbar ist. Bezeichnen wir die Differenz der elektromotorischen Kräfte der beiden Elemente mit ΔE, so wird:

$$F = 96540\,\Delta E \text{ Voltcoulomb.} \qquad (1)$$

Ausser durch elektrolytische Überführung können wir aber die gleiche Konzentrationsänderung auch durch isotherme Destillation herbeiführen.

F ergiebt sich dann als die Differenz der Beimischungsarbeit von 1 g-Äquivalent des gelösten Stoffes zu der verdünnteren und derjenigen zu der konzentrierteren Lösung. Die Beimischung denken wir uns in der Art ausgeführt, dass wir zu 1 g-Äquivalent des Stoffes aus der Lösung zunächst so viel Wasser isotherm hinüber destillieren, dass wir eine Lösung von gleicher Konzentration erhalten, diese können wir dann ohne Arbeitsaufwand oder -gewinn beimengen. Die Beimischungsarbeit ist folglich gleich der gewonnenen Destillationsarbeit. Sind in der konzentrierteren Lösung auf 1 g-Äquivalent gelösten Stoff n_1 g-Mol, in der verdünnteren dagegen n_2 g-Mol Wasser enthalten, und sind die Wasserdampfspannungen über den Lösungen p_1 und p_2 und die variable Spannung über den beizumengenden Stoff p, so ergeben sich die Beimischungsarbeiten von 1 g-Äquivalent Substanz zu den beiden Lösungen, da die Destillationsarbeit pro g-Mol bekanntlich $RT \ln \frac{p_1}{p}$ beträgt zu:

$$A_1 = RT \int_0^{n_1} \ln \frac{p_1}{p}\, dn$$

$$A_2 = RT \int_0^{n_2} \ln \frac{p_2}{p}\, dn,$$

worin R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur bedeutet. Die Änderung der freien Energie wird mithin:

$$F = A_2 - A_1 = RT\left(n_2 \ln p_2 - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p\, dn\right)$$

und unter Berücksichtigung von Gleichung 1 auch

$$\Delta E = \frac{RT}{96540} \cdot \left(n_2 \ln p_2 - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p\, dn\right). \qquad (2)$$

Es ist dies die bekannte v. Helmholtzsche Gleichung, welche erlaubt, die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette aus den Dampfspannungen ihrer Lösungen zu berechnen. Diese Beziehung ist von v. Helmholtz selbst an den Kalomelelement exakt geprüft worden. Spätere Messungen von James Moser haben ein gleich günstiges Resultat ergeben. In einer Abhandlung über den Bleiakkumulator habe ich eine weitere umfangreiche Bestätigung dieser Gleichung gegeben [1]).

Der Grund dafür, dass dieselbe bisher nur wenige praktische Anwendungen gefunden hat, ist wohl darin zu erblicken, dass man zur Auswertung des in ihr enthaltenen Integrals der Kenntnis der ganzen Dampfspannungskurve von p_1 bis p_2 bedarf, deren Ermittlung eine sehr mühsame und diffizile Arbeit ist. Auch lässt sich diese Gleichung nicht, was noch viel wertvoller wäre, dazu benutzen, um aus der gemessenen elektromotorischen Kraft einer galvanischen Kombination das Verhältnis der Wasserdampfspannungen ihrer Lösungen abzuleiten. Wie aus Obigem hervorgeht ist das störende Intregral durch den Umstand in die Gleichung getreten, dass wir nicht denselben Stoff, welcher elektrolytisch überführt wurde, der Destillation unterwarfen, sondern das Lösungsmittel. Benutzen wir eine galvanische Kombination, bei welcher nicht der gelöste Stoff, sondern das Wasser elektrolytisch überführt wird, so fällt das Integral fort, und die Formel erhält eine für den Gebrauch zweckmässige Form. Schalten wir z. B. zwei Wasserstoff-Sauerstoff-Gaselemente, welche mit Lösungen von verschiedener Konzentration gefüllt sind, gegeneinander, so wird in dem einen Element Wasser gebildet, in dem anderen Wasser verbraucht, und die Differenz ihrer elektromotorischen Kräfte ergiebt sich zu:

$$\Delta E = \frac{RT}{2 \cdot 96540} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

da in diesem Fall die Destillationsarbeit nur in der Destillation von $^1/_2$ g-Mol H_2O von der verdünnteren Lösung in die konzentriertere besteht.

[1]) Ztschr. f. Elektrochemie 1897/98, Heft 15.

Einen gleich einfachen Ausdruck erhält man in allen Fällen, wenn man zur Berechnung der Destillationsarbeit nicht die Dampfspannung des Lösungsmittels, sondern, wie es zuerst von Nernst in seiner „Theoretischen Chemie“ geschehen ist, den Partialdruck des gelösten Stoffes über der Lösung verwendet. Sind für zwei Lösungen die Werte dieser Partialdrucke π_1 und π_2, so ist die Änderung der freien Energie, welche mit dem Transport von 1 g-Mol des Stoffes aus der konzentrierten in die verdünntere Lösung verbunden ist:

$$F = RT \ln \frac{\pi_2}{\pi_1}$$

und die elektromotorische Kraft einer mit diesen Lösungen aufgebauten Konzentrationskette obiger Art nach Nernst:

$$\Delta E = \frac{RT}{96540} \cdot \ln \frac{\pi_2}{\pi_1}. \tag{3}$$

Diese Gleichung gestattet nicht nur, aus den Partialdrucken des gelösten Stoffes die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette zu berechnen, sondern auch aus der leicht zu messenden elektromotorischen Kraft einer galvanischen Kombination die relativen Partialdrucke des gelösten Stoffes über der Lösung zu ermitteln, deren Kenntnis für die theoretische Chemie von der allergrössten Bedeutung ist, und welche sich in den meisten Fällen ihrer Kleinheit wegen auf keine andere Weise bestimmen lassen. Aus Gleichung 2 und 3 ergiebt sich ferner eine wichtige Beziehung zwischen den Partialdrucken des gelösten Stoffes und demjenigen des Lösungsmittels:

$$n_2 \ln p_2 - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p \, dn = \ln \frac{\pi_2}{\pi_1}$$

oder:

$$\frac{\pi_2}{\pi_1} = \frac{p_2^{n_2}}{p_1^{n_1}} e^{-\int_{n_1}^{n_2} \ln p \, dn}. \tag{4}$$

Verwendet man bei der Konzentrationskette nicht Elektroden, welche in Bezug auf den gelösten Stoff, sondern solche, welche bezüglich des Lösungsmittels reversibel sind, z. B. Gaselektroden, so erhält man umgekehrt bei Verwendung der Dampfspannung des gelösten Stoffes den komplizierten Helmholtzschen Ausdruck und bei Verwendung der Dampftension des Lösungsmittels den einfachen Nernstschen Ausdruck, und es ergiebt sich so analog der Ableitung obiger Formel:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\pi_2^{v_2}}{\pi_1^{v_1}} e^{-\int_{v_1}^{v_2} \ln \pi \, dv} \tag{5}$$

wenn $v = \frac{1}{n}$ die Anzahl g-Mol gelösten Stoffes bedeutet, welche auf 1 g-Äquivalent Wasser kommt. Es lassen sich also die Partialdruckkurven des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels ihrem relativen Werte nach gegenseitig auseinander ableiten.

Wie erwähnt, ist die Helmholtzsche Theorie der Konzentrationsströme durch die Erfahrung mehrfach bestätigt worden; um die Gültigkeit obiger Beziehung sicher zu stellen, bleibt es daher noch übrig, Formel 3 einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Ich habe daher auf Vorschlag von Herrn Professor Nernst und unter seiner gütigen Leitung eine experimentelle Bestätigung dieser Formel zu erbringen versucht. Zu diesem Zweck war es erforderlich, die elektromotorische Kraft einer geeigneten Konzentrationskette und den Partialdruck des gelösten Stoffes über den Lösungen derselben zu bestimmen. Um diese Messungen ausführen zu können, mussten solche Lösungen verwandt werden, bei denen der Partialdruck des gelösten Stoffes einen hinreichend hohen Wert besitzt. Als geeignet erscheinen Lösungen der Halogen-Wasserstoff-Säuren, Ammoniak-, Salpetersäure-Lösungen u. dgl. Auf Vorschlag von Herrn Professor Nernst habe ich zu den im folgenden wiedergegebenen Messungen Salzsäurelösungen gewählt.

Versuchsanordnung.

a. Zur Konstanthaltung der Temperatur. Die Messung der Partialdrucke musste durch Sättigen eines gemessenen Gasvolumens mit dem Dampfe der Lösungen und Bestimmung des von dem Gase aufgenommenen Chlorwasserstoffs ausgeführt werden. Da eine solche Messung mehrere Stunden Zeit erfordert, so musste vor allen Dingen für möglichste Konstanz der Temperatur Sorge getragen werden, zumal vorauszusehen war, dass eine geringe Temperaturverschiedenheit in den einzelnen Teilen des Apparates, welche eine Kondensation von Wasser herbeiführt, bei der grossen Absorptionsfähigkeit des Wassers für Chlorwasserstoff in der Bestimmung des letzteren einen erheblichen Fehler verursachen musste. Anfangs versuchte ich, dieses Ziel durch Anwendung eines Thermostaten gangbarer Form mit Ostwaldscher Rührvorrichtung zu erreichen, doch war dieser für die meisten Zwecke mehr als ausreichend empfindliche Apparat für den vorliegenden Zweck unbrauchbar, die erzielten Messungsresultate schwankten um fast den doppelten Wert, und zwar, wie eine Prüfung mit einem Beckmannschen Thermometer ergab, deshalb, weil die Badtemperatur (30°) in verschiedenen Schichten infolge des schwachen Rührens um 0·1° und mehr variierte.

Es musste daher der Apparat noch ganz erheblich empfindlicher gestaltet werden; durch den in Figur 1 wiedergegebenen Apparat ist es gelungen, die Temperaturschwankungen auf etwa den 10. Teil des obigen Betrages herabzudrücken.

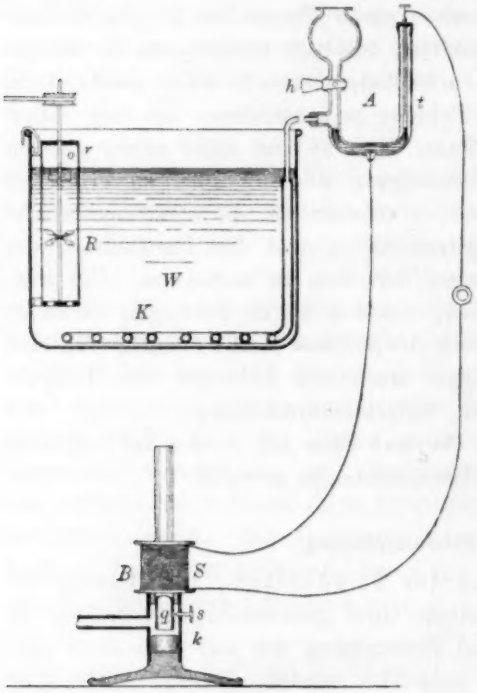


Fig. 1.

Der Wasserbehälter W und Rührer R sind in ca. $^1/_{10}$ natürlicher Grösse, Regulierapparat A und Brenner B dagegen in ca. $^1/_3$ natürlicher Grösse dargestellt. Um jede Bildung von Temperaturschichten zu vermeiden, musste für eine kräftige Rührung gesorgt werden. Der Ostwaldsche Flügelrührer wurde daher durch einen Berthelotschen Kalorimeterrührer R ersetzt. Derselbe besteht aus einem innerhalb des Messingrohrs r um eine vertikale Achse drehbaren Turbinenrädchens, welches durch einen kleinen Elektromotor mittels Schnurscheibe in schnelle Rotation versetzt wird und dadurch das Thermostatenwasser am Boden ansaugt und durch Öffnung o an der Oberfläche herausschleudert. Es wird hierdurch das Wasser in ständiger Zirkulation von unten nach oben erhalten und so der Entstehung von Temperaturschichten wirksam vorgebeugt. Die Strömungsgeschwindigkeit war derartig, dass in einigen Minuten ein dem Thermostateninhalt gleiches Wasserquantum (ca. 20 Lit.) durch den Rührer hindurchgeschafft wurde. Diese kräftige Rührung bewirkte eine vollkommene Ausgleichung der Temperatur, so dass ein in hundertstel Grade geteiltes Beckmannsches Thermometer bei einer Temperatur von 30° keine Temperaturunterschiede in der Wassermasse erkennen liess. Indessen schwankte jetzt noch die Temperatur des ganzen Bades zwischen den Regulierungen der Heizflamme um mehrere hundertstel Grade, und zwar deshalb, weil das gläserne Reguliergefäss die Badtemperatur zu träge annahm. Dieser

Übelstand liess sich jedoch leicht durch Ersatz des dicken gläsernen Reguliergefässes durch ein 2 m langes, ca. 2 cm weites und zu einer flachen Spirale aufgerolltes Kupferrohr K hinreichend verkleinern. Das Kupferrohr war mit Chloroform gefüllt. Der Regulierapparat A war in der gebräuchlichen Form ausgeführt. Um das Lumen des mit Quecksilber gefüllten U-Rohres zwecks Erzielung einer höheren Empfindlichkeit möglichst eng wählen zu können, geschah die Regulierung der Heizflamme auf elektromagnetischem Wege, es liess sich hierdurch leicht die 10—20-fache Empfindlichkeit erreichen, wie bei direkter Gasregulierung. Die hierzu dienliche Vorrichtung am Heizbrenner B arbeitet folgendermassen:

Sobald sich das im Regulierrohr K befindliche Chloroform ausdehnt, wird das Quecksilber im rechten Schenkel des U-Rohres gehoben und hierdurch mittels Platinstift t der Strom einer Batterie durch die um das eiserne Brennrohr gelegte Magnetisierungsspirale S geschlossen, wodurch Eisenklötzchen k im Brennerfuss angezogen wird, sich gegen die untere Öffnung des Brennrohres legt und so den Gaszufluss absperrt Um ein völliges Verlöschen der Heizflamme zu vermeiden, ist eine durch Schraube s regulierbare Nebenöffnung q vorhanden. Der an dem Regulierapparat befindliche Hahn h mit Kugeltrichter dient zur annähernden Einstellung auf eine bestimmte Temperatur, die genaue Einstellung geschieht durch Verstellen des Kontaktstiftes t.

Der beschriebene Thermostat gestattet, falls der Unterschied zwischen Maximal- und Minimal-Flamme nicht unnötig gross gewählt wird, eine Temperatur von 30° während 5—6 Stunden bis auf 0·02° konstant zu erhalten.

b. Zur Messung der kleinen Partialdrucke: Die kleineren Partialdrucke mussten nach dem sog. dynamischen Verfahren durch Durchleiten eines gemessenen Gasvolumens und Bestimmung des aufgenommenen Chlorwasserstoffs ermittelt werden, da die neueren Methoden zur Dampfspannungsmessung, wie besonders die äusserst exakte Spiegelmethode von Dieterici[1]), zur Messung von Teildrucken nicht geeignet sind.

Eine grosse Fehlerquelle besteht bei dem dynamischen Verfahren bekanntlich in der genauen Bestimmung eines grossen Gasvolumens, da man niemals über den Grad der Sättigung des Gases mit dem Dampfe der Absperrflüssigkeit unterrichtet ist. Das Vorhandensein einer bequemen Stromquelle in unserem Institut gestattete jedoch, diese Schwierig-

[1]) Wied. Ann. 50, 61 (1893).

keit durch elektrolytische Entwickelung des verwandten Gases leicht zu umgehen. Ein kleines mit Kalilauge gefülltes Knallgasvoltameter wurde mit vorgelegtem Trockenrohr vor und nach jeder Messung gewogen und aus der Gewichtsdifferenz das durch den Apparat gegangene Knallgasvolumen berechnet.

Da 2 ccm Knallglas ca. 0·001 g wiegen, und das Gewicht des Glasvoltameters so genau definiert ist, so liess sich auf diese Weise ein Gasvolumen von 8—10 Liter, wie es bei den Messungen verwandt wurde, leicht bis auf 0·1 %, also mehr als ausreichend genau, bestimmen. Das so entwickelte Knallgas war mit dem Dampfe der Salzsäurelösungen zu sättigen; zu diesem Zweck wurde es zunächst in kleinen Blasen durch eine hohe, mit der Salzsäure gefüllte Waschflasche geleitet, war es hierdurch nahezu mit dem Dampfe der Lösung gesättigt, so trat es in kleinen Blasen in ein mit derselben Säure gefülltes und zu einer aufsteigenden Spirale gebogenes Glasrohr ein. Das letztere war aus einem 3 m langen und ca. 1 cm weiten Rohr nach Art des Winklerschen Kaliapparates hergestellt. Die Steigung der Windungen war so gewählt, dass jede Gasblase zur Zurücklegung des 3 m langen Weges mehrere Minuten gebrauchte, also hinreichend lange in der Lösung verblieb, um sich mit derselben in Gleichgewicht setzen zu können. Da das Gas schon nahe gesättigt in das Schlangenrohr eintrat, so änderte sich die Zusammensetzung der Lösung nur ganz geringfügig; bei allen Messungen um weniger als 0·3 % *HCl*.

Waschflasche und Schlangenrohr befanden sich in dem Wasserbade des oben beschriebenen Thermostaten, Versuchstemperatur war bei allen Messungen 30°, ihre Konstanz wurde durch ein in $^1/_{100}$-Grade geteiltes Beckmannsches Thermometer kontrolliert.

Das mit Wasserdampf und Chlorwasserstoff gesättigte Knallgas passierte nach Verlassen des Schlangenrohres einen mit titrierter Kalilauge gefüllten Kaliapparat und alsdann zwei mit Chlorcalcium, bezw. Phosphorpentoxyd gefüllte Trockenröhren. In ersterem wurde der mitgeführte Chlorwasserstoff, in letzterem der Wasserdampf zurückgehalten. Um in dem Überleitrohr des Gases aus dem Thermostaten in den Kaliapparat eine Kondensation zu vermeiden, wurde dasselbe auf seiner ganzen Länge mit Kupferdrahtnetz umwickelt und durch eine kleine Gasflamme dauernd erwärmt.

Die Rücktitrierung der Lauge des Kaliapparates ergab die Menge des übergeführten Chlorwasserstoffes und die Gewichtszunahme von Kaliapparat und Trockenröhren nach Abzug des Chlorwasserstoffes die mitgeführte Wasserdampfmenge. Es war so möglich, gleichzeitig den Par-

tialdruck des gelösten Chlorwasserstoffs und die Wasserdampfspannung der Säure zu bestimmen. Das zu jeder Messung verwandte Gasvolumen betrug 8—15 Liter und wurde in 5—8 Stunden durch den Apparat geleitet. Ein in den Voltameterstromkreis geschalteter Strommesser erlaubte, jederzeit die entwickelte Knallgasmenge zu schätzen und eine bestimmte Durchleitgeschwindigkeit des Gases einzuhalten. Vor den eigentlichen Versuchen wurden zur Prüfung des ganzen Apparates einige Dampfspannungsmessungen von reinem Wasser ausgeführt, wobei sich gut untereinander übereinstimmende Werte ergaben.

Die Berechnung der Teilspannungen aus den Beobachtungsresultaten ergiebt sich nach den Gasgesetzen folgendermassen. Waren m_1 g-Mol HCl und m_2 g-Mol H_2O von einem Gasvolumen übergeführt, welches nach der Sättigung V beträgt, so ist der Teildruck des Chlorwasserstoffs:

$$\pi = m_1 \frac{RT}{V}$$

und derjenige des Wassers:

$$p = m_2 \cdot \frac{RT}{V},$$

worin R die auf 1 g-Mol bezogene Gaskonstante und T die absolute Temperatur bedeutet. Auf die Masse mm Hg und Liter bezogen, hat R den Wert 62·24. V setzt sich zusammen aus dem durch die Voltameterwägung ermittelten Volumen v des trockenen Knallgases und dem auf den Barometerdruck (b) reduzierten Volumen v_1 des HCl- und H_2O-Dampfes. Letzteres ergiebt sich aus den Gasgesetzen zu:

$$v^1 = 62{\cdot}24 \frac{T}{b} \cdot (m_1 + m_2).$$

Es wird mithin:

$$\pi = \frac{62{\cdot}24\, m_1\, T}{v + 62{\cdot}24 \frac{T}{b}(m_1 + m_2)}. \tag{6}$$

$$p = \frac{62{,}24\, m_2\, T}{v + 62{\cdot}24 \frac{T}{b}(m_1 + m_2)}. \tag{7}$$

c. Zur Messung der grösseren Partialspannungen:

Die soeben beschriebene Methode der Dampfspannungsmessung ergab bei Partialdrucken von 0·2 bis zu 10 mm Hg gute Resultate, für Messung von Chlorwasserstoffspannungen von über 50 mm war sie jedoch nicht mehr anwendbar, da bei konzentrierteren Säuren eine geringe Verminderung der Konzentration durch das durchgeleitete Gas schon

eine beträchtliche Abnahme der Partialspannung zur Folge hat. Die Verwendung eines hinreichend kleinen Gasvolumens war deshalb nicht ausführbar, weil die in dem Apparat zurückbleibenden unregelmässigen Gasmengen einen allzu grossen Fehler in der Bestimmung des ersteren herbeiführen. Ich habe daher die grösseren Teildrucke nach einem anderen, einer meteorologischen Methode zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit ähnelnden Verfahren ausgeführt. Das Prinzip dieser Messungsmethode besteht in folgendem:

Ein kleines Gasvolumen wird durch Schütteln mit dem Dampfe der Salzsäure gesättigt, wobei der Druck des Gases konstant (z. B. auf Barometerdruck) erhalten wird. Hierauf trennt man das Gas von der Lösung und lässt aus einer Bürette etwas Alkalilauge in den Gasraum einfliessen. Die Lauge absorbiert schnell den Chlorwasserstoff und bewirkt dadurch ein Fallen des Gasdruckes. Stellt man nun durch weiteres Zulassen von Lauge den früheren Gasdruck wieder her, so giebt das an der Bürette abgelesene Volumen der verbrauchten Alkalilauge das auf den Gasdruck (Barometerstand) reduzierte Volumen des in dem Gase enthaltenen Chlorwasserstoffs. Stellt V das Volumen des Gasraumes, v das Volumen der verbrauchten Lauge, b den Gasdruck (Barometerstand) und π den Teildruck des Chlorwasserstoffs dar, so besteht zwischen diesen Grössen die einfache Beziehung:

$$\frac{\pi}{b} = \frac{v}{V}. \tag{8}$$

Diese Gleichung besitzt jedoch nur dann strenge Gültigkeit, wenn die Wasserdampfspannung der Lauge gleich derjenigen der Säure ist; im allgemeinen wird daher π noch mit der Differenz der Dampftensionen der beiden Lösungen zu korrigieren sein. Bei den untenstehenden Messungen konnte ich diese Korrektion wegen Unkenntnis der Wasserdampfspannung der Säure nicht anbringen und nur den Fehler dadurch möglichst klein machen, dass ich eine der Säure molekular gleichwertige Lauge verwandte. Es kommt hierdurch in die Messungen eine Unsicherheit von einigen Prozenten hinein. Ein gleich grosser Fehler war jedoch ohnehin durch die unvermeidlichen Verluste an Chlorwasserstoff beim Umfüllen der Lösungen vorhanden.

Zur Ausführung der Messung habe ich nach mehreren Versuchen den in Fig. 2 wiedergegebenen Apparat am zweckmässigsten gefunden. Derselbe besteht aus zwei Glaskugeln von je ca. 250 ccm Inhalt, deren Innenräume durch einen eingeschliffenen Stopfen S mittels des Glasstabes b von aussen mit einander in Verbindung gesetzt oder von einander getrennt werden können. In dem Schliff der oberen Kugel

mündet das Auslaufrohr der Bürette *B* und Glasrohr *r* mit Dreiweghahn *H* und Wassermanometer *M*.

Bei der Ausführung der Messung wurden die Kugeln zur Hälfte mit Säure gefüllt und dann der ganze Apparat in den oben beschriebenen Thermostaten gestellt, so dass nur Röhren u_1 und u_2 herausragten, Durch Schütteln des Apparates wurde nun die in den Kugeln befindliche Luft mit dem Säuredampf gesättigt, wobei bisweilen durch Öffnen des Hahnes *H* der innere Überdruck ausgeglichen wurde. Das Ende der Sättigung liess sich leicht daran erkennen, dass Manometer *M*

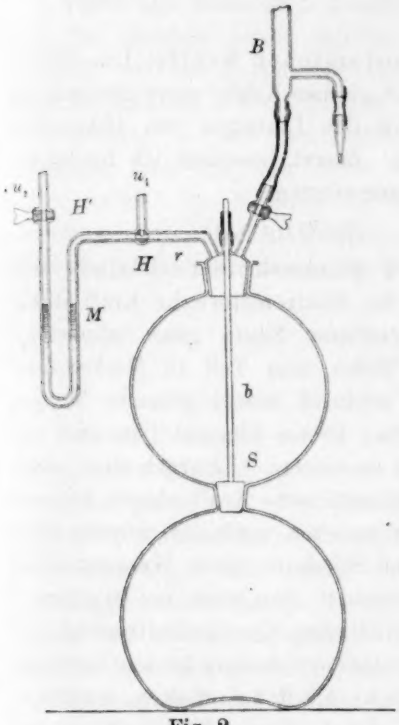


Fig. 2.

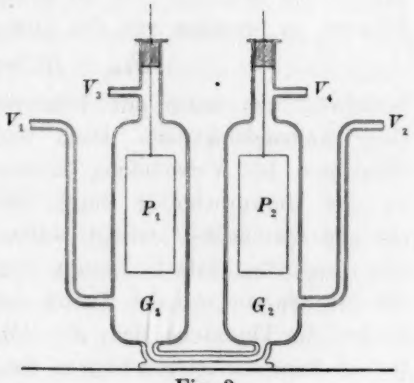


Fig. 3.

nach längerem Stehen des Apparates keine Druckzunahme im Inneren mehr anzeigte. Nach beendigter Sättigung wurde durch Lüften des Stopfens *S* die Säure in die untere Kugel und die in letzterer befindliche gesättigte Luft in die obere Kugel gelassen. Nachdem nun nochmals die Gleichheit des inneren und äusseren Druckes durch das Manometer geprüft war, wurde etwas Lauge in die obere Kugel gelassen und durch Schütteln die Absorption des Chlorwasserstoffs herbeigeführt und alsdann durch Zufluss von mehr Lauge der entstandene

Unterdruck wieder beseitigt. Um ein Hinübersaugen der Manometerflüssigkeit in den Apparat zu vermeiden, wurde das Manometer durch Schliessen des Hahnes H^1 bei Beginn der Messung unempfindlich gemacht und erst zum Schluss mit voller Empfindlichkeit benutzt.

Mit dem beschriebenen Apparat lassen sich bei Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Absorptionsflüssigkeit auch Wasserdampfspannungen von Lösungen nicht flüchtiger Stoffe ziemlich genau bestimmen, derselbe wird sich daher vielleicht auch zur Molekulargewichtsbestimmung eignen, zumal eine Messung nur ca. $^1/_2$ Stunde Zeit erfordert.

d. Zur Messung der elektromotorischen Kräfte: Um Formel 3 zu prüfen, waren noch die elektromotorischen Kräfte einer reversibelen galvanischen Kombination, welche mit den Lösungen von bekanntem HCl-Druck beschickt war, zu messen. Zuerst versuchte ich hierzu ein Element zu benutzen von der Zusammensetzung:

$$Pt_{H_2} — HClaq — HgCl|Hg$$

bestehend aus einer mit Wasserstoff geladenen Platinelektrode und einer Kalomelelektrode. Doch war die elektromotorische Kraft dieses Elementes bei Verwendung konzentrierterer Säure ganz inkonstant, da das Merkurochlorid durch die Säure zum Teil in Merkurichlorid und Quecksilber zerlegt wurde, wodurch immer grössere Mengen von Quecksilber-Salz in Lösung gingen. Dieses Element liess sich daher für den vorliegenden Zweck nicht verwenden. Es ergab sich jedoch hierbei die Thatsache, dass die elektromotorische Kraft obigen Elementes bei konzentrierteren Säuren das Vorzeichen wechselte, woraus folgt, dass sich Quecksilber in konzentrierter Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung auflöst. Thatsächlich beobachtet man auch bei Berührung eines in konzentrierter Salzsäure befindlichen Quecksilbertropfens mit einem Platindraht eine reichliche Wasserstoffentwickelung an dem letzteren.

Um eine konstante elektromotorische Kraft zu erhalten, musste in obigem Element die Kalomelelektrode durch eine andere in Bezug auf Cl-Ionen reversibele Elektrode ersetzt werden.

Naheliegend war es, hierfür die Chlorelektrode selbst zu wählen und als Messelement die Chlorknallgaskette:

$$Pt_{H_2} — HClaq — Pt_{Cl_2}$$

zu benutzen. Die zu den Messungen verwandte Form dieses Elementes ist in Fig. 3 in ca. $^1/_3$ natürlichen Grösse wiedergegeben. Die beiden Glasgefässe G_1, G_2 waren so weit mit Säure gefüllt, dass die platinierten Platinelektroden P_1 und P_2 zur Hälfte in die Flüssigkeit eintauchten.

Durch die Röhren V_1 und V_2 wurden Chlor und Wasserstoff ein-, durch die Röhren V_3 und V_4 abgeleitet. Um ein Hinüberdiffundieren der Gase von einer Elektrode zur anderen möglichst zu vermeiden, waren die Elektrodenräume durch ein nur 1 mm weites Kapillarrohr mit einander verbunden, was geschehen konnte, da die elektromotorische Kraft des Elementes statisch gemessen wurde. Der für die positive Elektrode benutzte Wasserstoff wurde elektrolytisch aus Oxalsäurelösung[1]) entwickelt, das Chlor der negativen Elektrode aus Braunstein und Salzsäure dargestellt.

Chlor und Wasserstoff passierten vor dem Eintreten in das Element mit der gleichen Säure gefüllte Waschflaschen, um die Lösung im Element vor einer Entziehung von Chlorwasserstoff durch die Elektrodengase zu schützen. Waschflaschen und Element befanden sich während der Messung in dem Thermostat. In das Element wurden dieselben Lösungen eingefüllt, mit denen die Dampfspannungsmessungen ausgeführt waren. Die Messung der elektromotorischen Kraft geschah nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode, wobei ein Säulenelektrometer[2]) mit einer Empfindlichkeit von 10^{-4} Volt als Nullinstrument diente.

Resultate.

Die Ergebnisse der Messung enthält folgende Tabelle (Seite 334).

Die *HCl*-Drucke von 1 bis inkl. 15 sind nach der sogenannten dynamischen Methode gemessen, die übrigen nach dem titrimetrischen (Volum-) Verfahren. Die mit einem * versehenen Werte sind direkt bestimmt, während die anderen graphisch aus diesen interpoliert wurden. Die angegebenen Zahlenwerte von π sind die Mittelwerte von je zwei Messungen, welche bei 1—18 bis auf 3, bei 19—26 bis auf 4—6 Einheiten der letzten angegebenen Stelle übereinstimmten. Die Berechnungen derselben geschahen mittels Formel 6 und 8. Leider ergaben die Bestimmungen der Wasserdampfspannungen keine so guten Resultate, die Werte für dieselbe Säure wichen um 30—40% voneinander ab,

[1]) Oxalsäurelösung wurde deshalb verwandt, da der aus verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff durch seinen unvermeidlichen Ozongehalt an der Gaselektrode stets störende Mengen von Chlor entwickelte. Bei Verwendung von Oxalsäure kann eine Verunreinigung des Wasserstoffs durch das an der Anode gebildete Kohlensäuregas leicht durch Waschen mit Lauge beseitigt werden, und man erhält dann einen durch Reinheit ausgezeichneten Wasserstoff.

[2]) W. Nernst und F. Dolezalek: Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 1 (1896) Zeitschr. f. Instrumentenkunde (1897), Märzheft.

Tabelle 1.

No.	Normalgehalt	*HCl*-Druck π 30° mm *Hg*	Elektromotorische Kraft *E* in Volt	
			gemessen	berechnet
1	4·98*	0·24	1·190	1·180
2	5·00	0·245	1·189	1·180
3	5·50	0·37	1·185	1·170
4	6·00	0·52	1·160	1·160
5	6·43*	0·69	1·147	1·153
6	6·50	0·71	1·145	1·153
7	7·00	0·96	—	—
8	7·50	1·33	—	—
9	7·58*	1·41	—	—
10	7·89*	3·34	—	—
11	8·00	4·10	—	—
12	8·04*	4·44	—	—
13	8·50	7·75	—	—
14	9·00	11·20	—	—
15	9·21*	12·74	—	—
16	9·50	15·5	—	—
17	10·00	31·5	—	—
18	10·24*	45·5	—	—
19	10·50	66·0	—	—
20	11·00	112	1·008	1·015
21	11·20*	134	1·005	1·010
22	11·50	170	1·001	1·003
23	11·62*	189	0·999	0·999
24	12·00	277	0·989	0·985
25	12·14*	313	0·981	0·979
26	12·25*	337	0·974	0·976

so dass an eine Verwertung dieser Zahlen nicht zu denken war, dieselben konnten nur zur Korrektion des Gasvolumens verwandt werden. Die Störung war, wie sich nach Abschluss der Untersuchung ergab, dadurch verursacht, dass Phosphorpentoxyd (der Trockenröhre) eine grosse Menge von Knallgas zu adsorbieren vermag, und daher die Trockenröhren vor der ersten Wägung durch das kurze Durchleiten des Knallgases nicht vollkommen mit diesem gesättigt waren. Die Berechnung der elektromotorischen Kraft aus den Wasserdampfspannungen habe ich daher nicht ausführen können und mich auf die Prüfung von Formel 3 beschränken müssen. Die angegebenen elektromotorischen Kräfte des mit den Salzsäurelösungen gefüllten Chlorknallgaselementes sind der Mittelwert von drei Messungen. Die elektromotorische Kraft war auch nach längerem Durchleiten der Gase nur bis auf etwa 0·006 Volt konstant, vermutlich deshalb, weil an der Chlorelektrode stets Spuren von Platin in Lösung gingen.

Bei der Berechnung *E* war zu berücksichtigen, dass die Elektroden-

gase nicht unter dem Barometerdruck b, sondern unter dem geringeren Druck $b-\pi$ standen.

Entnimmt man zwei gegeneinander geschalteten Chlorknallgaselementen eine Strommenge von 96540 Coulomb, so wird folglich ausser der Überführung von 1 g-Mol HCl noch $^1/_2$ g-Mol H_2 und $^1/_2$ g-Mol Cl_2, im ganzen also 1 g-Mol Gas von dem Druck $(b-\pi_1)$ auf den geringeren Druck $(b-\pi_2)$ gebracht. Formel 3 ist daher noch die durch diese Gasausdehnung zu gewinnende Arbeit hinzuzufügen: Für 30° ($T=303$) wird dann bei Verwendung Briggsscher Logarithmen:

$$\Delta E = 0{\cdot}0600\left(\log\frac{\pi_2}{\pi_1}+\log\frac{b-\pi_1}{b-\pi_2}\right). \qquad (9)$$

Mittels dieser Formel wurden die Unterschiede der elektromotorischen Kräfte gegen den Wert von No. 23 berechnet und zu diesem (0·999 Volt) hinzugefügt. Der Unterschied zwischen den gemessenen und berechneten Werten von E bleibt ungefähr in den Grenzen der durch die Inkonstanz der Chlorelektrode verursachten Beobachtungsfehler (0·012 Volt); die angegebenen Messungen bestätigen daher Formel 3 und mithin auch die durch die Formeln 4 und 5 gegebene Beziehung zwischen den Teildrucken des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels. Es ist hiermit der experimentelle Beweis für den von Nernst theoretisch entwickelten Satz erbracht, dass sich die Änderung der freien Energie bei Konzentrationsänderung von Lösungen ebenso gut, ja noch einfacher, aus der Dampfspannung des gelösten Stoffes wie aus derjenigen des Lösungsmittels berechnen lässt.

Um ein Beispiel für die Anwendung der durch Gleichung 4 und 5 gegebenen Beziehung zwischen den Teildrucken einer Mischung zu geben, habe ich mittels derselben aus den von Dieterici[1]) gemessenen Wasserdampfspannungen von Schwefelsäurelösungen einige relative Werte der Schwefelsäurespannung über diesen Lösungen berechnet und in folgender Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 2.

Säuredichte	% H_2SO_4	n	Wasserdampfspannung p 0° mm Hg	Schwefelsäurespannung p 0° relative Werte
1·496	58·37	69·88	0·796	1·00
1·415	50·73	95·16	1·438	$3{\cdot}20.10^{-2}$
1·279	35·82	175·58	2·900	$2{\cdot}06.10^{-4}$
1·140	19·07	415·8	4·150	$3{\cdot}09.10^{-6}$
1·028	3·91	2408·4	4·574	$2{\cdot}66.10^{-8}$

[1]) Wied. Ann. **50**, 61.

Wie die Werte von π zeigen, fällt der Partialdruck der Schwefelsäure mit der Verdünnung ähnlich rapide ab, wie derjenige der Salzsäure und beträgt bei 40 % Schwefelsäure z. B. sicher noch weit weniger als ein Millionstel-Millimeter Quecksilber. Zur Berechnung wurden gerade die angegebenen Konzentrationen gewählt, da für diese das in Formel 4 enthaltene Integral ohnehin für eine Untersuchung[1]) über den Bleiakkumulator ausgewertet war. Da es wohl möglich erscheint, den Partialdruck konzentrierterer Säure direkt zu messen, so wird sich mit Hilfe obiger Zahlen die Partialdruckkurve der Schwefelsäure auch ihrem absoluten Werte nach darstellen lassen.

Überträgt man die für zwei Gemische giltigen Formeln 4 und 5 auf ein einziges Gemisch, so gelangt man zu einer überraschend einfachen Differentialgleichung zwischen p und π. Aus der angegebenen Formel:

$$n_2 \ln p_2 - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p \, dn = \ln \frac{\pi_2}{\pi_1}$$

folgt durch Substitution: $n \ln p = u$

$$u_2 - u_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p \, dn = \ln \pi_2 - \ln \pi_1.$$

Denken wir uns nun die Konzentration (n) der beiden Gemische nur um unendlich wenig verschieden, so wird, da p und π stetige Funktionen von n sind: $du - \ln p \, dn = d \ln \pi$

und nach Einsetzung des Wertes von du aus obiger Substitutionsgleichung schliesslich:

$$\frac{d \ln \pi}{d \ln p} = n. \qquad (10)$$

Von Gleichung 5 ausgehend, gelangt man, wie zu erwarten, zu genau derselben Differentialgleichung. Zu der gleichen Beziehung wurden auf anderem Wege bereits Duhem (1894) und Margules[2]) (1895) geführt. Über die Integration dieser Gleichung lässt sich nichts aussagen, da p und π unbekannte Funktionen von n sind, doch kann man als Lösungen derselben die Gleichungen 4 und 5 betrachten.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie (1897/1898), Heft 15.

[2]) Berichte der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien **104**, Abt. IIa.

Ueber Lichtwirkungen.

Von

Max Roloff.

I. Teil.

Physikalische Lichtwirkungen.

1. Begriff der Lichtwirkungen. — 2. Umlagerungen der Atome im Molekül. — 3. Photopolymerisationen. — 4. Nachweis der Polymerisationen. — 5. Spezielle Fälle von Photopolymerisation. — 6. Resultate. — 7. Mechanismus der physikalischen Lichtwirkungen. — 8. Leuchterscheinungen bei Modifikationsänderungen. — 9. Phosphoreszenz und Krystallfärbung. — 10. Fluoreszenz. — 11. Einfluss fremder Beimischungen.

1. Begriff der Lichtwirkungen.

Die aktinischen Wirkungen der strahlenden Energie hat man zuerst am Sonnenlichte kennen gelernt und studiert, und deshalb hat man ihnen den Namen „Lichtwirkungen" gegeben. Im Laufe der späteren Forschung hat man dann erkannt, dass auch die ultraroten und die ultravioletten Strahlen, die dem Auge nicht mehr als Licht erscheinen, solche „Lichtwirkungen" ausüben, und demgemäss hat man sich in der Physik bald dazu verstanden, den Begriff des Lichtes weit über die Grenzen des sichtbaren Spektrums auszudehnen. Da nun der landläufige Sprachgebrauch für das Wort „Licht" von der Wissenschaft einmal überschritten ist, fragt es sich, wieweit darf diese Ausdehnung gehen, oder, da wir das Licht ja heute als eine Folge elektromagnetischer Gleichgewichtsstörungen auffassen, bis zu welcher Wellenlänge sind solche Störungen als Licht im weiteren Sinne zu bezeichnen? Jede zahlenmässige Beschränkung würde da nun eine Willkür in sich schliessen; konsequent ist es vielmehr, jede elektromagnetische Gleichgewichtsstörung als Licht im weiteren Sinne anzusprechen, sofern sie eben „Lichtwirkungen" ausübt. Wir werden uns demnach bei der Betrachtung der letzteren nicht allein auf die Effekte des sichtbaren Sonnenspektrums beschränken dürfen, sondern wir müssen stets Umschau halten, ob nicht auch andere elektrische Wellen gleiche aktinische Wirkungen hervorrufen. Wir werden in der That sehen, dass z. B. kein wesentlicher Unterschied besteht zwischen der Ozonisierung des Sauerstoffs im Sonnenlichte und in der Siemensschen Röhre[1]).

[1]) im II. Teil: Photochemische Reaktionen zwischen Molekülen.

Da man nun aber nicht alle Wirkungen des Sonnenlichts als spezifische „Lichtwirkungen" bezeichnet, sondern diesen letzteren noch andere, z. B. die thermischen Wirkungen, entgegensetzt, so wird es nötig sein, den Begriff der Lichtwirkungen noch näher abzugrenzen. Der Effekt der Erwärmung besteht nach den Anschauungen der kinetischen Theorie darin, dass die Bewegung der einzelnen Moleküle lebhafter wird, ohne dass jedoch das innere Gefüge derselben direkt irgend wie beeinflusst würde. Sekundär kann freilich eine Zertrümmerung der Moleküle durch die lebhafteren Zusammenstösse herbeigeführt werden. Die Lichtwirkung äussert sich im Gegensatz hierzu darin, dass das Molekül zuerst selbst verändert wird, indem das Gleichgewicht der chemischen Kräfte, die seinen Aufbau aus Atomen zusammenhalten, eine Verschiebung erleidet. Wird das Molekül hierbei nicht zerstört, so ergeben sich doch Änderungen in der Anordnung der Atome in demselben oder Änderungen in der Anziehung der Moleküle auf einander. Häufig führt die Lichtwirkung auch zum Zerfall des Moleküls, und wenn mehrere Molekülgattungen nebeneinander vorhanden sind, weiter zur Bildung neuer Moleküle aus den Bruchstücken.

Als „physikalische" Lichtwirkungen bezeichnet man im Gegensatz zu den „chemischen" Lichtwirkungen diejenigen, bei welchen das Licht auf chemische Elemente oder chemische Verbindungen einwirkt, ohne die stoffliche Zusammensetzung der einzelnen Moleküle zu verändern. Der Einfluss des Lichtes äussert sich hier, indem die Substanz in eine andere „Modifikation" übergeht, die sich von der ursprünglichen durch die Anordnung der Atome im einzelnen Molekül oder durch die Lagerung der Moleküle zu einander unterscheidet.

2. Umlagerungen der Atome im Molekül.

Über die innere Anordnung der Atome im Molekül ist nur bei den organischen Verbindungen einiges bekannt. In gewissen Fällen ist es hier möglich, aus dem chemischen Verhalten der Stoffe Anhaltspunkte für die gegenseitige Lagerung der Atome zu gewinnen. Es sind z. B. eine Anzahl Säuren bekannt, die durch das Licht in andere Formen umgewandelt werden, welche durch ihre chemischen Eigenschaften sich als Stereoisomere der ursprünglichen Säuren kennzeichnen. Eine Reihe derartiger Beobachtungen teilt Liebermann[1]) mit.

Allozimtsäure (Schmelzp. 68°), geht in Zimtsäure (Schmelzp. 133°) über unter Abgabe von 35·4 Kal.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1443.

Allofurfurakrylsäure (Schmelzp. 103°), geht in Furfurakrylsäure (Schmelzp. 141°) über unter Abgabe von 4·3 Kal.

Allocinnamylidenessigsäure (Schmelzp. 138°) geht über in eine Säure vom Schmelzp. 165°.

Einige weitere Fälle führt J. Wislicenus[1]) an.

Maleïnsäure (Schmelzp. 130°) geht in Fumarsäure über (bei 200° sublimiert) unter Abgabe von 70·2 Kal. (Luginin[2])).

Angelikasäure (Schmelzp. 45°, Siedep. 185°) geht in Tiglinsäure über (Schmelzp. 64°, Siedep. 198°) unter Abgabe von 84·3 Kal.

Wir können aus diesen Beobachtungen folgende Regelmässigkeiten entnehmen:

1. Die Umwandlung im Lichte ist stets ein Übergang aus einer malenoiden in die entsprechende fumaroide Form, indem die zwei durch eine Doppelbindung verknüpften Hälften des Moleküls sich gegeneinander um 180° drehen.

2. Die ursprüngliche Form ist — soweit Messungen darüber vorliegen — stets die leichter lösliche, niedriger schmelzende und siedende. Der Übergang geschieht unter Freiwerden von Wärme; man darf also mit einiger Berechtigung von der Bildung stabilerer Formen reden.

Über den ausserordentlichen Einfluss, den ein Zusatz von Jod auf die Geschwindigkeit der Umsetzung hat, werden wir im Abschnitt 11 einzugehen haben.

3. Photopolymerisationen.

Die zweite Klasse von Modifikationsänderungen, die in der Änderung der wechselseitigen Anziehung der Moleküle aufeinander besteht, wird gewöhnlich als „Photopolymerisation“ bezeichnet. Um keine neuen Ausdrücke einzuführen, wollen wir diesen Namen beibehalten. Von vornherein sei aber gleich bemerkt, dass es nur in ganz wenigen Fällen gerechtfertigt erscheint, die Polymerisation wirklich als Bildung bestimmt definierter grösserer Aggregate von Einzelmolekülen aufzufassen. Mit ziemlicher Sicherheit ist gegenwärtig festgestellt, dass die Molekularkomplexe im festen und flüssigen Zustande gar nicht oder nur wenig grösser sind als im gasförmigen. So berechneten Nernst[3]) aus den Zahlen von Roozeboom und Fock[4]) aus

[1]) Sächs. Ber. (1895), 489.
[2]) Ann. chim. phys. (6) **23**, 179.
[3]) Diese Zeitschr. **9**, 141.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2734.

den Zahlen von Muthmann, dass die Krystallmoleküle in einigen festen Lösungen nur doppelt oder auch nur ebenso gross sind, als die entsprechenden Salzmoleküle in der wässerigen Lösung[1]). Ramsay und Shields[2]) bestimmten die Molekulargewichte von Flüssigkeiten aus den Kapillarkonstanten. Sie fanden, dass im allgemeinen nur hydroxylhaltige Substanzen sich associieren, und zwar im höchsten Falle (z. B. beim Wasser) zu vier Molekülen. Ihre Beobachtungen stimmen gut überein mit den Erfahrungen, die man über die Associationsfähigkeit der betreffenden Flüssigkeiten in Lösungen gesammelt hat, und verdienen daher einiges Zutrauen. Auch Schenck[3]) kommt auf Grund seiner Beobachtungen an krystallinischen Flüssigkeiten zu dem Resultat, dass das Molekulargewicht der krystallisierten Stoffe nicht notwendig grösser ist, als das der Gase und Flüssigkeiten. Dennoch ist es nicht zu leugnen, dass ein erheblicher Unterschied zwischen der Wechselwirkung der Moleküle aufeinander in den drei Aggregatzuständen besteht. Es ist also sehr wohl denkbar, dass auch im Rahmen desselben Aggregatzustandes die Moleküle in nähere Beziehung zu einander treten können, ohne dass die Bildung von Doppelmolekülen dadurch notwendig bedingt ist. Im festen Aggregatzustande scheint dies regelmässig mit einer Änderung der Krystallform verknüpft zu sein, wenigstens trifft dies in allen der Beobachtung direkt zugänglichen Fällen ein. Wir werden daher nur mit grösster Vorsicht, wenn wir von Polymeren sprechen, den scharf definierten Begriff von Doppelmolekülen damit verbinden dürfen.

4. Nachweis der Polymerisation.

Aus dem Vorstehenden geht schon hervor, dass oftmals nur wenig Hoffnung sein wird, die „Polymerisation" nach den gewöhnlichen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung nachzuweisen, ganz abgesehen davon, dass dazu ein Auflösen oder Erhitzen der Substanzen nötig ist, was die Polymerisation zumeist wieder rückgängig macht. Wir müssen daher zu anderen Kennzeichen derselben unsere Zuflucht nehmen.

Wird die Temperatur einer polymeren Substanz genügend erhöht, so geht sie in das entsprechende Monomere über. Diese bei fast sämtlichen Polymeren konstatierte und durch keine Ausnahme widerlegte Thatsache beweist, dass eine lebhafte Molekularbewegung der Beständigkeit des polymeren Gefüges ungünstig ist. Da

[1]) Vgl. auch Fock, Zeitschr. f. Krystallographie 28, 337.
[2]) Diese Zeitschr. 12, 433.
[3]) Habilitationsschrift Marburg 1897.

sich bei der Kondensation von Dämpfen und beim Erstarren von Flüssigkeiten zuerst die kältesten Moleküle abscheiden, kann man ferner schliessen, dass die Molekularbewegung im gasförmigen Zustande heftiger ist, als im flüssigen und festen. Es werden daher die Polymeren im festen Zustande beständiger sein, als in den beiden anderen. Das in einer polymerisierten Substanz zweifellos immer vorhandene Dissociationsgleichgewicht zwischen einfachen und polymeren Molekülen ist im Dampfe derselben also zum Nachteil der letzteren verschoben. Es folgt daraus, dass die Polymeren eine geringere Dampfspannung haben, als die Monomeren. Aus diesem Grunde wird der Siedepunkt sowohl wie der Schmelzpunkt der polymeren Modifikationen höher liegen, und ihre Löslichkeit wird unter sonst gleichen Umständen geringer sein. Die Erfahrung bestätigt dies durchweg (vgl. z. B. Cyan, Chlorcyan, Cyanursäure, Persulfocyansäure, Styrol, Paraldehyd, Formaldehyd u. s. w.).

Die Polymerisation besteht darin, dass neue „Bindungen" zwischen den Molekülen in Wirksamkeit treten. In weitaus den meisten Fällen pflegt die chemische Bindung unter Freiwerden von Wärme zu erfolgen, und so gilt auch allgemein die Beziehung, dass der Polymerisationsvorgang exothermisch verläuft. Im Einklang damit steht auch, dass die Polymeren bei höheren Temperaturen unstabil und in die Monomeren zurückverwandelt werden. Das Monomere enthält also eine gewisse Wärmequantität — die latente Umwandlungswärme — mehr als das Polymere. Zur Erhöhung der Temperatur des Monomeren ist daher dieselbe Wärmezufuhr nötig wie beim Polymeren, ausserdem muss noch die latente Umwandlungswärme auf höheres Potential gebracht werden. Die spezifische Wärme des Monomeren ist also grösser wie die des Polymeren.

Wir haben demnach folgende Kennzeichen gewonnen, die erfüllt sein müssen, wenn eine Modifikation *B* das Polymere einer anderen Form *A* sein soll. Es muss *B* besitzen:

1. geringeren Dampfdruck;
2. höheren Schmelz- und Siedepunkt;
3. geringere Löslichkeit;
4. geringeren Wärmeinhalt, d. h. *B* wird exothermisch aus *A* entstehen und beim Erwärmen in dasselbe zurückgehen;
5. geringere spezifische Wärme.

In einigen Fällen wahrer Bildung von Doppelmolekülen kommt noch dazu, dass *B* hat:

6. grösseres Molekulargewicht.

Man hat weiter versucht, das spezifische Gewicht der beiden Modifikationen zur Entscheidung dafür heranzuziehen, ob eine Polymerisation vorliegt, weil man von der Vorstellung ausging, dass eine Polymerisation stets eine Bildung von Doppelmolekülen sei und somit eine Kondensation der Materie zur Folge haben müsse. Besonders durch die Zusammenstellung von Petersen[1]) ist aber nachgewiesen, dass die Volumänderung bei der Polymerisation keiner bestimmten Regel gehorcht, indem sie bald positiv, bald negativ ausfällt.

Ein wesentlicher Unterschied von den in Abschnitt 2. erwähnten stereoisomeren Umlagerungen besteht bei den Photopolymerisationen darin, dass die Lichtwirkung stets durch Erwärmen rückgängig gemacht werden kann, während dies bei den Umlagerungen nicht der Fall ist. Dies scheint auch ganz plausibel, wenn man bedenkt, dass bei den Umlagerungen die fumaroide Form immer, bei den Polymerisationen die Form *B* aber nur bei niederen Temperaturen die stabilere ist, indem die lebhaftere Molekularbewegung die Zertrümmerung des an und für sich stabileren Polymeren bewirkt. Bei den Fumaroiden liegt aber kein Grund vor, weshalb bei noch so heftiger Erschütterung der Moleküle ein Umklappen in das weniger stabile malenoide Isomere befördert werden sollte. Die Rückwandelbarkeit durch die Wärme kann also Andeutungen darüber geben, was für eine Modifikationsänderung in jedem Falle vorliegt.

5. Spezielle Fälle von Photopolymerisation.

Es sollen im Folgenden die oben aufgestellten Kennzeichen der Polymerisation in einigen Fällen der durch das Licht bewirkten Modifikationsänderungen angewendet werden. Die angeführten Zahlen sind, soweit nichts anderes ausdrücklich bemerkt ist, den Tabellen von Landolt und Börnstein (2. Aufl.) entnommen.

Phosphor. Die gelbe *A*-Modifikation hat den Schmelzp. 44·4° und die spezifische Wärme 0·1887. Sie ist in CS_2 u. s. w. löslich und geht bei Belichtung unter Freiwerden von 273 Kal. (Favre und Silbermann[2]) in die rote *B*-Form über. Diese letztere schmilzt nicht bei Rotglut, hat die spezifische Wärme 0·1698 und ist in CS_2 u. s. w. unlöslich. Nach einer Angabe von Pedler[3]) soll sie nicht wirklich amorph sein, sondern aus rot durchscheinenden mikroskopischen Platten bestehen und auf polarisiertes Licht einwirken.

---

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 601.
[2]) Journ. f. Pharm. (3) **24**, 316. [3]) Chem. Soc. Journ. (1890), 599.

Schwefel. Der monokline Schwefel (Form *A*) schmilzt bei 120° und ist in CS_2 löslich. Er geht beim Belichten unter Freiwerden von 23 Kal. in die amorphe *B*-Form über. Diese ist unlöslich, unschmelzbar und wird beim Erhitzen in die *A*-Form zurückverwandelt.

Selen. Die amorphe rote Form *A* schmilzt bei 125—130°, hat die spezifische Wärme 0·0953 und geht beim Belichten unter Freiwerden von 53 Kal. (C. Fabre)[1]) oder nach Petersen[2]) von 14 Kal. in die krystallinische Form *B* über. Aus Lösungen wird rotes Selen gefällt, was andeutet, dass in der Lösung die Form *A* und nicht etwa *B* vorhanden ist. Die Form *B* schmilzt bei 217° und hat die spezifische Wärme[3]) 0·0840. Beim Erhitzen geht sie in die Form *A* zurück.

Quecksilberjodid. Die gelbe *A*-Form wird bei Druck und Belichtung rot unter Wärmeabgabe (Weber)[4]). Die rote *B*-Form wird beim Erhitzen wieder gelb. Aus Lösungen wird die gelbe Modifikation gefällt. Die spezifischen Wärmen sind nach W. Schwarz[5]): *A* 0·0422, *B* 0·0413.

Quecksilbersulfid. Das rote Sulfid wird im Lichte schwarz, doch ist es durch Erwärmen nicht zurück zu verwandeln, im Gegenteil wird die Schwärzung dadurch befördert. Es spricht dies dafür, dass hier nicht, wie Berzelius annimmt, eine Polymerisation vorliegt, sondern chemische Zersetzung. Als weiteres, sehr erhebliches Moment hierfür ist anzuführen, dass die Umwandlung von der Anwesenheit einer Spur Feuchtigkeit abhängig ist, und dass dieselbe unter Säuren gar nicht, unter Alkalien aber schneller erfolgt, als unter Wasser (Heumann)[6]).

---

[1]) Ann. chim. phys. (6) **10**, 472.

[2]) Diese Zeitschr. **8**, 612.

[3]) Ostwald (Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 979) glaubt, diese von Wüllner und Bettendorf (Pogg. Ann. **133**, 293) bestimmte Zahl anzweifeln zu sollen, weil hier die amorphe Modifikation die grössere spezifische Wärme hat während beim Arsen die Reihenfolge umgekehrt ist: kryst. : 0·0830
amorph. : 0·0758.
Die thermochemischen Daten und die Löslichkeitsverhältnisse weisen aber darauf hin, dass die amorphe Form hier wirklich die monomere ist, und machen die spezifischen Wärmen somit glaubhaft. Von Regnault (Ann. chim. phys. (3) **46**, 257) sind die Werte bestimmt:

bei niederen Temperaturen $\begin{cases} A\ 0{\cdot}07468 \\ B\ 0{\cdot}07446 \end{cases}$, bei hohen $\begin{cases} A\ 0{\cdot}1031 \\ B\ 0.07616 \end{cases}$.

Dies deutet darauf hin, dass die Form *A* bei sinkender Temperatur zum Zustande *B* hinstrebt.

[4]) Pogg. Ann. **10**, 127.

[5]) Preisarbeit Göttingen 1892.

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 750 (1874).

Zucker tritt ebenfalls in zwei Modifikationen auf. Die amorphe *A*-Form ist leichter löslich (Wiechmann)[1]) und wird aus der krystallinischen (*B*) durch Schmelzen erhalten. Sie hat die Tendenz, in *B* überzugehen. So teilt Rose[2]) eine Beobachtung von Graham mit, wonach geschmolzener Zucker unter Wärmeabgabe beim Strecken in krystallinischen übergeht. Wiechmann[3]) beobachtete, dass eine konzentrierte Zuckerlösung im Lichte erheblich leichter Krystalle absetzt, als im Dunkeln. Es scheint also, dass der Übergang aus der *A*-Form in die *B*-Form durch Belichtung befördert wird. Tanret[4]) fand, dass die Modifikationen gleiches (kryoskopisch bestimmtes) Molekulargewicht besitzen, und konstatierte verschiedenes optisches Drehungsvermögen.

Aldehyde. Ebenso wie der Zucker sind eine Anzahl anderer Aldehyde im Lichte polymerisationsfähig; erheblich kräftiger noch in den elektrischen Entladungen einer Siemensschen Röhre (Losanitsch und Jovitschitsch[5]). Formaldehyd geht über in Diformaldehyd, Trioxymethylen oder Paraformaldehyd. Acetaldehyd in Paraldehyd (das Paraldehyd entsteht stark exothermisch). Alle diese Polymerisationen gehen in der Wärme zurück. Die Umwandlung der Aldehyde ist möglicherweise eine Aldol-Kondensation, indem die Doppelbindung der $C{=}O$-Gruppe zunächst gespalten wird. Losanitsch beobachtete die Bildung von Aldol bei der Polymerisation von Acetaldehyd im Siemensschen Rohr; Formaldehyd gab ebenso Glykolaldehyd. Dem Paraldehyd wird von Kekulé und Zincke[6]) die Form gegeben: $O{<}\begin{matrix}CH.CH_3.O\\CH.CH_3.O\end{matrix}{>}CH.CH_3$. Man hätte also eine Aneinanderlagerung nach Öffnung der drei Doppelbindungen, was Brühl[7]) aus der Messung der Molekularrefraktion bestätigte. Von Ramsay und Shields (s. o.) wurde übrigens gefunden, dass Paraldehyd keine Neigung zur Bildung von „Doppelmolekülen" zeigt.

Alkohole werden ebenfalls polymerisiert. Am beweiskräftigsten ist ein Versuch von de Hemptinne[8]), der bei Einwirkung elektrischer Entladungen auf den Dampf von Amylalkohol die Polymerisation direkt aus der Volumverminderung nachwies.

Kohlenwasserstoffe. Nur die ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden im Lichte verändert, diese aber, soweit bekannt, ausnahmslos.

---

[1]) Journ. Phys. Chemistry **1**, 96. [2]) Pogg. Ann. **100**, 311.
[3]) Diese Zeitschr. **20**, 628. [4]) Compt. rend. **120**, 1060.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 135. [6]) Ber. d. d. chem. Ges. **3**, 468.
[7]) Ann. der Chemie **203**, 44.
[8]) Diese Zeitschr. **23**, 492.

Äthylen giebt eine gelbe Flüssigkeit.

Acetylen geht in Benzol über, dieses weiter in ein festes Produkt (Thénard[1]). Ähnliche Beobachtungen liegen vor über Anthracen, Chinon, Styrol, Thymochinon, Chloral, Cyan, Vinylbromid. In allen diesen Fällen sind die *B*-Produkte schwerer löslich, schwerer schmelzbar und gehen beim Erhitzen in die Monomeren zurück.

Auch das in der Photographie wichtige Unlöslichwerden des Asphalts beruht auf einer Polymerisation. Die Ansicht von Eder, dass hier eine Oxydation vorläge, wurde von Kayser[2]) durch den Nachweis widerlegt, dass keine Gewichtsvermehrung zu konstatieren war, und dass beim Schmelzen das Produkt wieder löslich wurde.

Einige Öle (Terpentinöl, Leinöl u. s. w.) werden im Lichte ebenfalls verändert. Hier ist der Charakter der Veränderung aber noch nicht sicher festgestellt. Möglicherweise liegt eine Oxydation vor (Kinzgett)[3]), die neben der Polymerisation herläuft.

Ein interessanter Fall wahrer Bildung von Doppelmolekülen ist die Umwandlung der β-Methylkumarsäure im Licht (Bertram und Kürsten[4])). Die Säure hat gewöhnlich den Schmelzp. 182—183° und das Molekulargewicht 178. Im Lichte geht sie in eine neue Form über, die bei 260—262° schmilzt, und die nach der Siedemethode das Molekulargewicht 320 ergab. In Anbetracht der teilweisen Dissociation ist damit die Bildung von Doppelmolekülen ($2 \cdot 178 = 356$) erwiesen. Bertram und Kürsten erklären den Vorgang aus der Aufhebung der Doppelbindung und gegenseitigen Sättigung je zweier Moleküle. Auch bei der Zimtsäure beobachteten sie ein Steigen des Schmelzp. von 133° auf 274° nach längerer Belichtung. Das *B*-Produkt ist möglicherweise die α-Truxillsäure, die von Liebermann ja als Polymeres der Zimtsäure erkannt wurde.

6. Resultate.

Als wesentlichste Folgerung können wir aus dem vorstehend mitgeteilten Beobachtungsmaterial die ziehen, dass die Modifikationsänderungen im Lichte stets so verlaufen, dass die Form *A* in *B* übergeht, und zwar geschieht dieser Übergang stets exothermisch. Die Änderungen der Löslichkeit, des Schmelzpunktes, der spezifischen Wärme u. s. w. sind ja nur mittelbare Folgen dieser

[1]) Compt. rend. **78**, 219.
[2]) Photogr. Correspondenz (1879), 171.
[3]) Chem. Soc. Journ. (2) **12**, 511.
[4]) Journ. f. prakt. Chemie **159**, 322.

Thatsachen. Wie schon darauf hingewiesen wurde, spricht die positive Wärmetönung dafür, dass die Moleküle in eine nähere Beziehung zu einander treten als vorher. Eine direkte Vereinigung zu Doppelmolekülen kann freilich nur in einzelnen Fällen konstatiert werden, in den meisten Fällen sprechen sogar gewichtige Gründe gegen eine solche Annahme. Das Verhältnis der Form *A* zu *B* ist dann vielmehr mit dem des flüssigen Aggregatzustandes zum festen zu vergleichen. Auch hier geschieht der Übergang ja exothermisch, und analoge Beziehungen für spezifische Wärme, Dampfdruck u. s. w. folgen daraus. Auch hier ist die Anziehung zwischen den Molekülen im einen Falle weit grösser, ohne dass eine Berechtigung vorläge, die Bildung grösserer Molekularkomplexe anzunehmen [1]).

Wenn wir die Reihe der Stoffe durchmustern, die einer Photopolymerisation fähig sind, so finden wir ausser chemischen Elementen nur solche Verbindungen, die Doppelbindungen enthalten. Die Drehung bei der stereoisomeren Umlagerung erfolgt ja gleichfalls um eine Doppelbindung; die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind nicht polymerisierbar, wohl aber alle ungesättigten; ferner die Aldehyde und Ketone, welche ein doppelt-gebundenes Sauerstoffatom enthalten. Auch bei der β-Methylkumarsäure äussern Bertram und Kürsten die Vermutung, dass die Doppelbindung der Träger der Polymerisationsfähigkeit sei. Im Falle der chemischen Elemente wissen wir nichts darüber zu sagen, wieviel Atome das Molekül bilden, und wievielfach deren Bindung ist. Einige Wahrscheinlichkeit hat die Existenz mehrfacher Bindungen auch hier für sich, da alle in Frage kommenden Elemente mehrwertige sind.

Für die Art und Weise, wie das Licht auf die Doppelbindungen wirkt, ist besonders der Fall des Acetylens lehrreich. Dass aus demselben Benzol entstehen kann, ist gar nicht anders denkbar, als dass eine der Kohlenstoffbindungen gespalten wird und zur Herstellung des Zusammenhanges mit zwei anderen Molekülen dient. In ganz analoger

---

[1]) Es sei auch noch darauf hingewiesen, dass bei allen Flüssigkeiten und festen Körpern — soweit nicht Dissociationen vorliegen — die spezifische Wärme mit steigender Temperatur zunimmt. Dies steht mit der Anschauung im Einklang, dass bei der lebhafteren Molekularbewegung sich die gegenseitigen Anziehungen lockern, und ein Übergang aus einer Form *B* in *A* erfolgt. Besonders ist dies der Fall bei den Elementen, die in niederen Temperaturen eine kleinere spezifische Wärme haben, als nach dem Gesetz von Dulong und Petit zu erwarten ist. In höheren Temperaturen erreichen sie den normalen Wert (H. F. Weber, Pogg. Ann. **154**, 367) d h. den der monomeren Modifikation.

Weise entsteht aus der Propargylsäure, $CH \equiv C-COOH$, die Trimesinsäure. Das Vinylbromid, $H_2-C \equiv C-HBr$, liefert ebenfalls ein Polymerisationsprodukt (Baumann[1]), Looff)[2]). Dasselbe hat noch nicht einwandsfrei charakterisiert werden können, doch sprechen alle Anzeichen dafür, dass die erhaltene weisse Substanz nichts anderes ist, als ein dem Benzolhexabromid ähnliches Bromid der Form $C_6H_9Br_3$, das sich nach Analogie der obigen Fälle ergeben müsste.

Gasförmiges Chlor wirkt auf Acetylen im Dunkeln nicht merklich ein, bei schwacher Belichtung findet aber nach Berthelot sofort eine Verpuffung statt. Das Licht muss also die Spaltung der Doppelbindung beschleunigen. Ganz analog ist das Verhalten des Chlors gegen Benzol und seine Derivate. Im Dunkeln tritt das Halogen in die Seitenketten ein, bei Belichtung zerfallen aber die Doppelbindungen des Kerns, und das Chlor addiert sich daselbst.

Acetylen addiert Wasser nur wenig unter Bildung von Vinylalkohol (resp. Acetaldehyd durch Umlagerung). C. Jones und R. Allen[3]), sowie Bredig und Usoff[4]) haben konstatiert, dass Acetylen in Wasser ein schwacher Elektrolyt ist. Will man nicht annehmen, dass die C-Atome Träger der elektrischen Ionenladung sind, die Spaltung also nach dem Schema $H^{\cdot} | C' \equiv C-H$ erfolgt, so bleibt noch die Möglichkeit, dass das gebildete Acetaldehyd die Leitung bedingt. Es ist ferner zu erwarten, dass die Wasseraddition bei Belichtung besser vor sich geht, als im Dunkeln, dass also die Leitfähigkeit der Acetylenlösung im Licht zunimmt. Einige diesbezügliche Versuche habe ich angestellt mit Acetylen, das aus Äthylenbromid und alkoholischem Kali, sowie auch aus Calciumkarbid und Wasser hergestellt, durch eine Wassersäule und ein Watte-Rohr gereinigt war und im Dunkeln in Wasser eingeleitet wurde. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde in zwei Widerstandsgefässe mit platinierten Platinelektroden verteilt, die in den beiden Zweigen einer Wheatstoneschen Brücke gegeneinander verglichen wurden. Im Dunkeln blieb das Verhältnis beider Widerstände nahezu konstant, bei Belichtung des einen Troges mit Sonnenlicht nahm aber der Widerstand in demselben deutlich ab. Die Wärmewirkung der Sonne war dabei durch einen planparallelen Glastrog mit Kupfersulfatlösung möglichst abgeschnitten.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **163**, 308.
[2]) Chem. Centralblatt (1880), 565.
[3]) Americ. Chem. Journ. **18**, 375.
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 116.

7. Mechanismus der physikalischen Lichtwirkungen.

Ebenso wie unsere Kenntnis über den Mechanismus der Reaktionen im allgemeinen eine äusserst spärliche ist, lassen sich über die Rolle, welche das Licht dabei spielt, nur wenige positive Anhaltspunkte aufstellen. Es lässt sich mit einiger Sicherheit nur behaupten, dass

1. die Wirkung des Lichts eine andere sein muss, als eine rein mechanische Erschütterung der Moleküle, denn die Wirkung der Erwärmung, die in einer solchen besteht, macht ja die physikalischen Lichtreaktionen grösstenteils wieder rückgängig,

2. die Wirkung des Lichts in einer Herstellung chemischer Bindungen zwischen den Molekülen besteht, und dass dies an den Stellen geschieht, wo Doppelbindungen vorhanden sind.

Wenn wir versuchen, uns eine eingehendere Vorstellung von dem Mechanismus zu bilden, so begeben wir uns, wie ausdrücklich betont werden soll, auf mehr oder minder hypothetisches Gebiet. Es würde wenig Zweck haben, ad hoc neue Hypothesen zu schaffen; etwas aussichtsreicher dürfte es dagegen sein, eine Hypothese, die Helmholtz sich auf Grundlage anderer Erfahrungen gebildet hat, und die sich dort als fruchtbringend erwies, auch hier zu einer Deutung der Vorgänge heranzuziehen.

Helmholtz[1]) nimmt zur Erklärung der Absorption des Lichts in materiellen Medien an, dass die Moleküle elektrische Polarität besitzen, und dass die elektromagnetischen Lichtwellen durch ihre verschiedene Wirkung auf die beiden Pole eine Streckung oder Verkürzung der elektrischen Achse des Moleküls verursachen. Dabei kann es nun offenbar leicht zu einer Zerreissung des Zusammenhangs — der Bindung — kommen oder, wenn die Bindung eine doppelte (resp. dreifache) ist, zu einer Öffnung der einen Bindung, während die andere den Zusammenhalt des Moleküls allein bewirkt. Die geöffnete Doppelbindung schliesst sich dann nach anderen Molekülen hinüber, oder es findet eine Drehung des Moleküls statt, ein Umklappen in die stereoisomere Form, wozu ja erfahrungsgemäss stets die Öffnung der Doppelbindung nötig ist.

Diese Vorstellung ist soweit ganz plausibel, nur bleibt die Annahme der Polarität im Molekül zunächst etwas misslich. Es steht aber fest, dass die beim Zerfall eines Moleküls entstehenden Ionen elektrische Ladungen tragen, die als das Äquivalent eines Teils der chemischen Energie angesehen werden müssen, welche die Ionen im neutralen Mo-

[1]) Wied. Ann. 48, 389.

lekül zusammenhielt. Weil nun ferner die Trennung der Ionen und die Entstehung der Ladungen nicht absolut plötzlich erfolgen kann, und weil eine gewisse Dissociationstendenz und daraus folgende Dehnung des Moleküls bei allen Temperaturen vorhanden sein muss, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die Ionen im Molekül zwar nicht ihre ganze Ladung — wie Helmholtz vermutet —, aber doch eine gewisse elektrische Polarität besitzen.

Wenn das Molekül aus mehreren gleichartigen Atomen eines Elementes besteht, so mag die Annahme der Polarität zunächst noch etwas befremdlicher erscheinen, da wir keinen elektrolytischen, sondern nur einen neutralen Zerfall solcher Moleküle anzunehmen geneigt sind. Bedenken wir aber folgendes: *H* und *Fl* vereinigen sich unter Wärmeabgabe. Soll die Bindung wieder gelöst werden, so ist Wärme zuzuführen (neutraler Zerfall). Andererseits ist aber auch eine Trennung ohne Wärmezufuhr (meist sogar mit Wärmeabgabe) möglich, wenn die beiden Ionen mit elektrischen Ladungen entstehen (elektrolytischer Zerfall). Mit steigender Temperatur nimmt natürlich der neutrale Zerfall zu, der elektrolytische aber nimmt ab. Bei sehr hohen Wärmegraden wird es eintreten, dass letzterer überhaupt (fast) vollständig verschwindet, und dass *HFl* sich wie ein Element verhält, d. h. nur neutral zerfällt. Die Temperatur, wo dies eintritt, ist für die verschiedenen Stoffe natürlich eine verschiedene. Es liegt aber der Annahme gar nichts im Wege, dass qualitativ die Verhältnisse z. B. beim Jod ähnlich liegen, dessen Atome nach Boltzmann[1]) sich ebenso wie *H* und *Fl* unter Abgabe von 28500 Kal. zum Molekül vereinigen. Wenn wir also unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen, im allgemeinen nur einen neutralen Zerfall der Elementarmoleküle beobachten, so ist die Möglichkeit eines elektrolytischen Zerfalls oder auch elektrischer Polarität damit keineswegs ausgeschlossen.

Eine Konsequenz, die sich aus den entwickelten Anschauungen ergiebt, ist nun die, dass wenn die Moleküle elektrisch polar sind, eine Erschütterung derselben zu elektromagnetischen Wellen, also event. zu Lichtwellen, Anlass geben muss. Diese Annahme ist schon mehrfach gemacht worden, um die Leuchterscheinungen zu erklären (Wiedemann und Schmidt)[2]). Richarz[3]) hat berechnet, dass die Wasserstoffmoleküle dann unter Zugrundelegung der aus den kinetischen Vorstellungen folgenden Bewegung elektrische Wellen erzeugen würden

[1]) Wied. Ann. **22**, 72. [2]) Wied. Ann. **56**, 201.
[3]) Münchner Akad. Ber. **25**, 1 (1894).

deren Periode etwa mit derjenigen ultravioletter Lichtschwingungen identisch ist. Im Einklange hiermit steht ferner das Resultat, welches Wiedemann bei der Berechnung der Strahlung von glühendem Natrium und Platin gefunden hat, dass nämlich die Lichtemission nicht in reinen Ätherschwingungen besteht, sondern an die Periode der schwingenden Materie geknüpft ist.

Dass auch die Elementarmoleküle ebenso wie diejenigen der zusammengesetzten Stoffe beim Erwärmen, d. h. bei mechanischen Erschütterungen elektromagnetische Wellen aussenden, dürfte ohne die Annahme elektrischer Polarität kaum zu erklären sein.

Die Erschütterung der Moleküle kann erfolgen durch Erwärmung (Thermolumineszenz), durch andere elektrische Wellen (Elektrolumineszenz, Fluoreszenz) oder auch durch molekulare Umlagerungen. Die elektrischen Ladungen des Moleküls gehen bei einer Modifikationsänderung nicht aperiodisch in die neue Gleichgewichtslage über, sondern führen Oszillationen aus, die zu Leuchterscheinungen Anlass geben. Derartige Vorgänge, die gewissermassen als Umkehrungen der durch das Licht bewirkten Umlagerungen anzusehen sind, sollen in den folgenden Abschnitten eingehender behandelt werden.

8. Leuchterscheinungen bei Modifikationsänderungen.

Die Modifikationsänderungen, die unter Lumineszenz verlaufen, sind sowohl Umwandlungen der Form *A* in *B*, wie auch der Form *B* in *A*. Die Vorgänge der ersten Art verlaufen schon im Dunkeln von selbst in demselben Sinne, den die Belichtung in den oben erwähnten Fällen beförderte; ein beschleunigender Einfluss des Lichtes ist aber auch hier durchweg zu beobachten. Weil die Reaktionen schon im Dunkeln mit merklicher Geschwindigkeit vor sich gehen, können die Leuchterscheinungen ohne Schwierigkeit beobachtet werden. Dass auch die im Licht erst ausgelösten Umwandlungen lumineszieren, ist für viele Fälle sehr wahrscheinlich, z. B. für die Alkohole, Öle, Kohlenwasserstoffe, bei denen Fluoreszenz, d. h. also Leuchten während der Belichtung nachgewiesen ist. Ob dies aber in allen Fällen der Photopolymerisation eintritt, ist schwer zu konstatieren, weil das direkte Licht die Lumineszenzerscheinungen verdeckt, und Fluoreszenz auch in anderer Weise zu stande kommen kann (vgl. Abschn. 10).

Die Vorgänge der zweiten Art sind meist direkte Umkehrungen von Photopolymerisationen. Sie verlaufen nicht „von selbst“, sondern nur unter dem Einfluss äusserer Anlässe (Erwärmung, mechanische Er-

schütterung u. s. w.), die den polymeren Zustand aufheben. Im Anschluss an diese Gruppe werden diese Phosphoreszenzerscheinungen zu besprechen sein.

I. 1. Das klassische Beispiel der Gruppe I ist die Krystallisation des Arsentrioxyds. Dasselbe existiert in zwei Modifikationen:

A. Glasig, amorph. Diese Form ist etwa dreimal so leicht löslich wie *B* (Bussy)[1]), geht in *B* unter Verlust von 1331 Kal. pro äquivalent über (Favre)[2]), und zwar vorzugsweise an der dem Licht zugekehrten Seite. Die spezifische Wärme beträgt 0·1320.

B. Undurchsichtig, krystallinisch. Beim Erhitzen in wässeriger Lösung wird *B* in *A* zurückverwandelt. Spezifische Wärme 0·1309.

Es ist also die Form *B* als das Polymere anzusprechen. Eine Auflösung von *B* krystallisiert ohne Leuchterscheinungen, die aber in einer Lösung von *A* eintreten, so dass *A* unter Funkensprühen in *B* überzugehen scheint (Rose)[3]). Eine Wärmetönung konnte Rose bei der Krystallisation nicht direkt nachweisen.

2. Ebenfalls von Rose[4]) wird mitgeteilt, dass Gadolinit unter starker Wärmeabgabe und heftigem Erglühen sich umwandelt. Die spezifische Wärme beträgt: *A* 0·142, *B* 0·132. Das Gleiche, wenn auch in geringerem Masse gilt vom Samarskit. Spezifische Wärme: *A* 0·107, *B* 0·102.

II. Die Umwandlung von *B* in *A* geht, wie erwähnt, nur vor sich, wenn das Polymere in der lebhaften Wärmebewegung unbeständig wird, oder wenn mechanische Erschütterungen dasselbe zerreissen. Lumineszenzerscheinungen sind dabei nicht selten:

1. Die krystallinische Form *B* des Zuckers (Kandiszucker) giebt beim Zerstossen der Krystalle lebhafte Funken.

2. Ebenso verhalten sich andere hochmolekulare Ketone: Pentadecylphenylketon und Pentadecyltolylketon (Kraft)[5]). Nach Ansicht von E. Wiedemann[6]) soll die Reibungswärme zuerst eine Modifikationsänderung verursachen, und die Rückwandlung derselben soll dann zur Lumineszenz Anlass geben. In Analogie zum Fall des Zuckers (der ja auch ein Keton ist) dürfte es indessen wahrscheinlich sein, dass auch hier der Zerfall des Polymeren leuchtend ist. Da nun aber die

[1]) Compt. rend. **24**, 774.
[2]) Journ. f. Pharm. (3) **24**, 324.
[3]) Pogg. Ann. **35**, 481.
[4]) Pogg. Ann. **100**, 311.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2265.
[6]) Wied. Ann. **37**, 228.

Wärmezufuhr niemals die Bildung der Polymeren, sondern stets nur deren Zerfall bewirkt, so wird wohl der letztere primär durch die mechanischen Erschütterungen veranlasst werden und unter Triboluminescenz vor sich gehen. Auch Radziszewski[1]) hat beobachtet, dass die polymerisierten Aldehyde (Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$, Metaldehyd $(C_2H_4O)_n$) oder aus Aldehyden durch Ammoniak entstandene Körper wie Aldehydammoniak $C_2H_4\begin{matrix}OH\\NH_3\end{matrix}$ (oder deren Polymere?) bei der Oxydation in alkoholischer Lösung leuchten. Weil einfache Aldehyde dabei nicht leuchten, werden vermutlich die Polymeren zunächst unter Lumineszenz zerfällt. Auch das Leuchten der Insekten wäre nach demselben Autor auf die Oxydation von deren Aldehyd-Absonderungen zurückzuführen.

Eine Anzahl anderer Fälle von Lumineszenz sind noch bekannt, wo indessen über die Art der Umwandlung noch nichts einigermassen Sicheres festgestellt werden konnte. Chromoxyd, Niobsäure, Tantalsäure, Titansäure gehen ebenfalls unter Leuchterscheinungen in andere, meist in Säuren weniger lösliche (polymere?) Modifikationen über, freilich ohne dass dabei eine merkliche Wärmetönung nachzuweisen wäre (Rose)[2]). Nach einer Beobachtung von Pope[3]) sollen die Krystalle des *o*-Benzoësäuresulfinids beim Zerbrechen leuchten.

Ferner sind Funken beim Spalten oder Zerbrechen einer ganzen Anzahl von mineralischen Krystallen beobachtet (z. B. Glimmer, Flussspat, Urannitrat u. s. w.) (Becquerel)[4]). Da es, wie schon erwähnt, unwahrscheinlich ist, dass beim Zerbrechen eines Gefüges Polymerisationen eintreten, und ausserdem noch andere Gründe dafür sprechen (Phosphoreszenz und Farbe der Flussspate), möchte ich in diesen Fällen wie beim Zucker den Zerfall der Polymeren als lumineszierende Umsetzung ansehen.

Wiedemann und Schmidt[5]) führen die Beobachtung an, dass Platincyandoppelsalze, Uransalze, Chininsalze, durch Belichtung umgewandelt und beim Erwärmen unter Leuchten zurückgebildet werden. Interessant ist die Bemerkung, dass das zweiwertige Chininion, welches also sein Kation mit zweifacher Bindung hält, weit lichtempfindlicher ist, als das einwertige. Dass hier Verschiebungen im Molekül vorliegen, die durch Hemmungen festgehalten werden (W. u. Schm.), scheint weniger wahrscheinlich, als dass es gleichfalls Polymerisationen sind.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 321. [2]) Pogg. Ann. **52**, 585.
[3]) Zeitschr. f. Krystallogr. **25**, 567.
[4]) La Lumière **1**, 38. [5]) Wied. Ann. **56**, 201.

Schwefel soll gleichfalls bei Temperaturerhöhung Licht ausstrahlen (Becquerel). Ob man es aber hier nicht auch mit einer Oxydation zu thun hat, wie offenbar beim Phosphor, mag noch dahingestellt bleiben.

Kalium und Natrium phosphoreszieren auf frischer Schnittfläche (Phipson[1]), Baumhauer)[2]). Auch hier liegt vielleicht Oxydation vor, wenngleich die Beobachtung von Wiedemann und Schmidt, dass die Dämpfe der Metalle fluoreszieren, die Möglichkeit einer Polymerisation andeutet.

Von Rose[3]) wird die Beobachtung mitgeteilt, dass reines Kaliumsulfat und reines Natriumsulfat für sich ohne Leuchterscheinungen krystallisieren. Dies tritt jedoch ein, wenn aus einer Lösung von K_2SO_4 und $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ Mischkrystalle ausfallen, in welchen das Natriumsulfat wasserfrei auftritt. Rose nimmt an, dass $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ unter Funkenbildung in den anhydrischen Zustand übergeht, in welchem es mit K_2SO_4 isomorph ist. Aus Gründen, die im folgenden Abschnitt eingehender berührt werden sollen, ist es in der That wahrscheinlich, dass das Krystallwasser an der lichtempfindlichen Doppelbindung eingelagert ist, und dass deren Schliessung die Lumineszenz erzeugt. Die Seleniate und Chromate verhalten sich ähnlich[4]).

Bandrowski[5]) erhielt lebhafte Funkenbildung in gesättigten Lösungen von Alkalisalzen, wenn durch schnellen Zusatz reichlicher Säuremengen die Dissociation zurückgedrängt und gleichzeitig ein schnelles Auskrystallisieren veranlasst wurde. Er nimmt an, dass die Ionenladungen sich unter Überspringen von Funken ausgleichen. Wenn dies nun auch etwas unwahrscheinlich ist, so bleibt immerhin neben der Möglichkeit eines Leuchtens beim Auskrystallisieren (wie im vorigen Fall) noch die, dass die Oszillationen beider Ionen um die neue Gleichgewichtslage im Molekül die elektromagnetischen Störungen veranlassen. Für eine Modifikationsänderung spricht freilich, dass er das Leuchten nur beim Krystallisieren konzentrierter kalter Lösungen beobachtet hat.

---

[1]) Rep. Brit. Ass. **28**, 76.

[2]) Jahrbuch der Chemie (1867), 126.

[3]) Pogg. Ann. **52**, 585.

[4]) Es verdient übrigens dies dimorphe Verhalten des Na_2SO_4 bei der Frage nach dem Isomorphismus des Natriums und Kaliums berücksichtigt zu werden. Von Krickmeyer (Diese Zeitschr. **21**, 53) ist die Möglichkeit isomorpher Mischungen neuerdings erst wieder entschieden in Abrede gestellt worden.

[5]) Diese Zeitschr. **15**, 323.

9. Phosphoreszenz und Krystallfärbung.

Schon Becquerel hat der Ansicht Ausdruck gegeben, dass die Phosphoreszenz dadurch zu stande kommt, dass bei der Belichtung eine neue Modifikation gebildet wird, die dann umgekehrt unter Leuchterscheinungen zerfällt. Besonders eingehend sind die Phosphoreszenzerscheinungen bei den Salzen der Alkalien, Erdalkalien, des Aluminiums, der Elemente der Zinkgruppe, sowie bei einigen Verbindungen von Blei, Silber und Quecksilber studiert. Unter dem Einfluss des Sonnenlichts, der elektrischen Funkenentladungen (Becquerel) oder der Kathodenstrahlen (Goldstein, Wiedemann) gehen diese Salze in neue Modifikationen über, deren Rückbildung von Lumineszenz begleitet ist. Becquerel hat bereits beobachtet, dass die Wirkung der elektrischen Entladungen weit intensiver ist, als diejenige des Sonnenlichts, und auch Wiedemann bestätigt, dass eine grosse Zahl von Substanzen durch Kathodenstrahlen zum Phosphoreszieren gebracht werden, die nach Bestrahlung durch Sonnenlicht noch keine Lumineszenz erkennen lassen.

Pearseal[1]) hat nun die Beobachtung gemacht, dass beim Erwärmen besonders die gefärbten Flussspatstücke leuchten, dass dieselben ihre Farbe dabei verlieren und beim Belichten zugleich mit der Lumineszenzfähigkeit wiedergewinnen. Wenn auch keine innere Beziehung zwischen Färbung und Leuchtkraft bestehen mag, so ist doch unverkennbar, dass beide in derselben Modifikationsänderung des Krystalls begründet sind. Bei den Flussspaten genügt das Sonnenlicht[2]) zur Hervorrufung der Färbung, bei anderen Salzen sind erst die Kathodenstrahlen wirksam. Nach Angabe von Wiedemann zeigen auch das blaue Chlorkalium u. s. w. Leuchterscheinungen beim Erhitzen, genau wie die anderen phosphoreszierenden Substanzen. Es scheinen also die längst bekannten Phosphoreszenzerscheinungen der Flussspate, Kalkspate u. s. w. und die Salzfärbungen durch Kathodenstrahlen auf das engste miteinander verknüpft zu sein. Soweit es sich um diese physikalischen Umwandlungen handelt, wirken die Kathodenstrahlen energischer; dass bei anderen photochemischen Prozessen das Sonnenlicht wirksamer ist (Abegg)[3]), steht damit durchaus nicht im Widerspruch.

---

[1]) Ann. chim. phys. (2) **49.** 337.

[2]) Die Färbung des Flussspates durch elektrische Wellen beobachtete Becquerel (Compt. rend. **101,** 209).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4,** 118.

Dass bei der Phosphoreszenz wirklich eine physikalische Modifikationsänderung zu Grunde liegt, und dass man es nicht mit einem langen Nachklingen der absorbierten Lichtwellen zu thun hat, scheint endgültig erwiesen zu sein (Wiedemann). Welcher Art diese Zustandsänderung aber ist, hat noch nicht sicher entschieden werden können. Nur für wenige Fälle hat man zuverlässige Anhaltspunkte, so z. B. für die Phosphoreszenz der Öle. Terpentinöl, Citronenöl u. s. w. polymerisieren sich im Licht zu Produkten, die deutlich als Polymere gekennzeichnet sind. Beim Erhitzen strahlen diese Öle dann eine Zeitlang Licht aus, (Becquerel), was auf den Zerfall der Polymeren hinweist. Nach Becquerel phosphoresziert geschmolzener Zucker stärker als krystallinischer, wie leicht daraus erklärlich ist, dass ersterer eben durch das Licht in die *B*-Form umgewandelt werden kann, also eindrucksfähig für die Bestrahlung ist, und letzterer — weil schon grösstenteils polymerisiert — weniger.

Verschiedene Gründe sprechen freilich dafür, dass auch bei den anorganischen Krystallen im Lichte eine Polymerisation eintritt:

1. Bei Erhöhung der Temperatur geht die Umwandlung zurück, die Ausstrahlung des Phosphoreszenzlichtes wird beschleunigt, die Färbung verschwindet. Bei niederen Temperaturen hört die Rückbildung dagegen auf. Nach Dewar[1]) wird die Fähigkeit der Calciumsulfide, Licht einzusaugen (sich zu polymerisieren) bei sehr tiefen Temperaturen erhöht, das Phosphoreszenzlicht aber geschwächt. Analog wie der Zucker phosphoreszieren ferner die Erdalkalisalze nach Becquerel umsomehr, je stärker sie bei der Darstellung erhitzt (monomerisiert) waren. Auch Wiedemann[2]) stellt diese Regel ganz allgemein auf. Wie die Wärme, so wirken auch Strahlen längerer Wellenlänge beschleunigend auf die Phosphoreszenzentladung, sowie zerstörend auf die Kathodenfärbung[3]). Eine besondere Absorptionsfähigkeit der Polymeren für diese Strahlen (mit Wiedemann) anzunehmen, scheint mir nicht erforderlich.

2. Die im Kathodenlicht gefärbten Salze verlieren beim Auflösen ihre Farbe, sie zeigen dabei Lyolumineszenz (Wiedemann) und beim Zerbrechen Tribolumineszenz, was alles auf die Existenz polymerer Komplexe hinweist. Alle Substanzen, die im Kathodenlicht gefärbt werden, zeigen auch Phosphoreszenz, und zwar umso weniger, je weiter die Färbung fortschreitet (Goldstein), je weiter sie also polymerisiert

[1]) Chem. News **70.** 252.
[2]) Wied. Ann. **56,** 201.
[3]) Vergl. Goldstein, Wied. Ann. **60,** 491.

werden. Pearseal[1]) teilt mit, dass Flussspat, der durch langes Erhitzen die Fähigkeit zu thermolumineszieren verloren hatte (also monomerisiert war), nach Auflösen und Wiederauskrystallisieren ohne vorhergegangene Belichtung beim Erwärmen leuchtete[2]). Er war also bei der Krystallisation wieder in den polymeren Zustand übergeführt worden (vgl. As_2O_3, Zucker).

3. Krystallwasserhaltige Salze phosphoreszieren immer schwächer, als die entsprechenden Anhydride ($Ca(NO_3)_2$ $CaCl_2$, Na_2SO_4, K_2SO_4, Becquerel) ($CdSO_4$, $CaSO_4 + MnSO_4$, Wiedemann). Die Krystallwassermoleküle sind anscheinend in die Doppelbindung zwischen Anion und Kation eingelagert (vgl. die Arbeiten von Salzer[3]). Erst wenn die Doppelbindung bei dem Wasseraustritt geschlossen wird, kann die Lichtwirkung daselbst Nachbarmoleküle anlagern.

4. Auch die auftretende Färbung kann schliesslich als Zeichen der Polymerisation angesehen werden. Durch die Arbeiten von Schütze[4]) und anderen ist es höchst wahrscheinlich gemacht, dass eine Vermehrung des Molekulargewichts durch Polymerisation eine Verschiebung der Absorptionsbanden nach dem roten Ende des Spektrums zu haben pflegt[5]). Das Chlornatrium und Chlorkalium zeigen im gewöhnlichen Zustande keine Absorptionsfähigkeit für das sichtbare Spektrum. Durch die Polymerisation werden die Banden aus dem Ultraviolett aber in das Bereich der sichtbaren Strahlen verschoben, und zwar beim Chlorkalium mehr als beim Chlornatrium, weil die Moleküle des ersteren an sich schon grösser sind. In der That ist ja das umgewandelte Chlornatrium braungelb, das Chlorkalium violett gefärbt, was auf Absorptionsbanden im Blau und im Grüngelb deutet.

In ähnlicher Weise finden wir bei den wasserhaltigen Salzen häufiger Färbungen (d. h. Absorption sichtbarer Strahlen) als bei den zugehörigen Anhydriden.

Es sei hierbei auch noch darauf hingewiesen, dass nur alle die Salze phosphoreszieren und im Kathodenlicht modifiziert werden, die im normalen Zustande farblos (resp. weiss) sind, also besonders ultraviolette Strahlen absorbieren. Die gefärbten Metallsalze verhalten sich in beiden Beziehungen indifferent.

---

[1]) Ann. chim. phys. (2) **49**, 358.

[2]) Hierdurch ist übrigens erwiesen, dass es eine Thermolumineszenz ohne vorherige Bestrahlung giebt, was vielfach bestritten wird (z. B. Fiebig, Pogg. Ann. **114**, 292).

[3]) Diese Zeitschr. **19**, 441. [4]) Diese Zeitschr. **9**, 109.

[5]) Vergl. auch W. Ackroyd, Chem. News **67**, 27. 64.

E. Wiedemann[1]) kommt zu dem Resultat, dass die durch das Kathodenlicht entstehenden Umwandlungsprodukte der Alkalichloride Subhaloide seien, und zwar besonders, weil die Auflösung derselben alkalisch reagierte. Abegg konnte diesen Befund indessen nicht bestätigen. Vielleicht sind Wiedemanns Chloride durch anwesenden Sauerstoff oder Wasserdampf zersetzt worden ($NaCl + H_2O = NaOH + HCl$) oder ($2\,NaCl + O = Na_2O + Cl_2$). Die Anwesenheit von freiem Chlor und von Natriumhydrat wäre hierdurch in einfacher Weise zu deuten, besonders da Wiedemann und Schmidt[2]) selbst mitteilen, dass eine Gelbfärbung der Entladung für das Vorhandensein von Natriumdampf, d. h. also die Zersetzung des $NaCl$ durch elektrische Wellen sprach.

In Übereinstimmung mit Abegg möchte ich die Modifikation des Salzes als physikalische ansehen, und zwar als Polymerisation. Dass etwa eine molekulare Umlagerung vorliegt, ist nicht wahrscheinlich, weil die Rückbildung so augenfällig durch die Wärme befördert wird. Es fragt sich nur, wie z. B. im Falle des KCl die Spaltung der Doppelbindung und die Anlagerung weiterer Moleküle zu denken wäre. Die Möglichkeit einer solchen geht daraus hervor, dass manche Alkalihaloide mit Wasser krystallisieren ($NaBr + 2\,H_2O$, $KFl + 2\,H_2O$). Bekannt ist ferner, dass oft die Halogene sich an ihre Salze anlagern, und zwar an das Anion. Letzteres scheint also mehrere (drei) innere Bindungen zu enthalten, durch deren Öffnung es drei-, fünf- oder siebenwertig werden kann.

Die Polymerisation wird voraussichtlich auch durch andere Umstände als durch Belichtung befördert werden, z. B. durch geeigneten Druck bei der Krystallisation. In der That deutet auch das Vorkommen blaugefärbten Kochsalzes und anderer farbiger Haloidsalze in der Natur auf eine derartige Möglichkeit hin. Kreutz[3]) und Giesel[4]) haben durch Erhitzen mit Natrium ebenfalls Blaufärbung des KCl erhalten (vgl. hierzu auch Abschnitt 11). Giesel bemerkt, dass die Färbung nicht von der Natur des Metalldampfs (Na oder K), sondern nur von dem Salze abhängig ist, und dass die Färbung ebenfalls beim Erhitzen verschwindet. Dies weist darauf hin, dass Na keine chemische Verbindung mit dem Salz eingeht. Kreutz[5]) nimmt die Bildung von Berlinerblau als Ursache an (?)[6]).

[1]) Wied. Ann. **56**, 206. [2]) Wied. Ann. **64**, 78.
[3]) Krakauer Akad. Anz. (1892), 147. [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 156.
[5]) Krakauer Akad. Anz. (1895), 118; (1896), 112.
[6]) Retgers (Diese Zeitschrift **12**, 600) nimmt als Grund der Färbung die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen an, doch betont er selbst, dass die künst-

Das Subchlorid K_2Cl soll ebenfalls blau gefärbt sein. Ganz einwandsfrei ist dessen Existenz indessen noch nicht erwiesen. Die chemische Konstitution einer solchen Verbindung würde auch grosse Schwierigkeiten machen. Vielleicht lagern sich an das Halogen auch Kaliumatome an zu Molekülen wie $K-Cl\begin{matrix}K\\K\end{matrix}$ in Analogie zum KCl_3. Diese Verbindung würde eine gewisse Ähnlichkeit mit der polymeren Form des KCl haben ($K-Cl\_Cl-K$), und könnte daher auch ähnliche Krystallisations- und Absorptionsverhältnisse aufweisen.

10. Fluoreszenz.

Wenn die Existenzbedingungen für das im Licht gebildete Polymere günstig sind, so bildet dieses sich langsam zurück, sind sie aber ungünstig, so geschieht die Rückwandlung mehr oder weniger schnell. Treten dabei Lumineszenzerscheinungen auf, so hat man im ersten Falle — wie im vorigen Abschnitt besprochen — Phosphoreszenz, im zweiten Fluoreszenz. Dieselbe Substanz wird je nach den Versuchsbedingungen beide Arten des Leuchtens zeigen können.

So hört in höheren Temperaturen bei manchen Substanzen das Nachleuchten auf, während die Kathodolumineszenz bleibt (Wiedemann). Umgekehrt können Stoffe, die für gewöhnlich nicht phosphoreszieren oder fluoreszieren, in niederen Temperaturen dies in sehr lebhafter Weise thun, wie auch von Dewar[1]) thatsächlich beobachtet ist. Ganz im Einklange hiermit steht die längst empirisch aufgestellte Regel, dass Substanzen im flüssigen Zustande fluoreszieren, im festen phosphoreszieren; sowie das Stengersche Gesetz[2]), nach welchem die Stoffe um so leichter phosphoreszieren oder fluoreszieren, je einfacher (d. h. also je polymerisationsfähiger) ihr Molekül ist. Die Fluoreszenz der Lösungen wächst ferner mit steigender Konzentration bis zu einem Maximum und nimmt dann wieder ab. Dies ist leicht verständlich, wenn man eine zunehmende Bildung von Doppelmolekülen annimmt. Auch bei den Salzen, die im Kathodenlicht gefärbt werden, nimmt die Fluoreszenz ab, wenn die Färbung zunimmt (Goldstein).

Zweifellos giebt es auch viele Fälle von Fluoreszenz, wo das Molekül durch das primäre Licht zum Mitschwingen veranlasst wird und also seinerseits Licht ausstrahlt, ohne dass eine ausgesprochene Poly-

liche Färbung von Krystallen durch organische Substanzen nur in wenigen Fällen erfolgt, bei KCl z. B. aber nie.

[1]) Chem. News. **70**, 252.

[2]) Wied. Ann. **33**, 577.

merisation erst eintritt. Auch diese Erscheinungen sind natürlich als Fluoreszenz zu bezeichnen. Ein strenger Unterschied zwischen den beiden Fluoreszenzen und der Phosphoreszenz ist aber nicht zu machen, da sie dasselbe Phänomen in verschieden ausgedehntem zeitlichen Verlaufe darstellen.

11. Einfluss fremder Beimischungen.

Auf beide Klassen von Modifikationsänderungen wirken geringe Mengen fremder Zusätze oft ganz ausserordentlich befördernd, andere dagegen hemmend ein (Wiedemann). Es sollen zunächst die verschiedenen Typen dieser Erscheinungen aufgezählt werden:

1. Nach Wiechmann[1]) lagert sich amorpher Zucker nur in krystallinischen um, wenn 0·00001 Mol. CaO, $NaHCO_3$ oder Na_2CO_3 zugegen ist.

2. Die Phosphoreszenz der Erdalkalisalze wird durch geringe Beimengungen von Metallsalzen erheblich verstärkt; der Zusatz bestimmter Metalle giebt dem Phosphoreszenzlicht bestimmte Farben (Klatt und Lenard)[2]).

3. Die Umlagerung der Stereoisomeren wird durch Jodzusatz wesentlich befördert (Liebermann)[3]).

4. Kaliumsulfat allein wird im Kathodenlicht nicht violett, wohl aber bei Zusatz von wenig Kaliumchlorid (Abegg)[4]). Natriumsulfat krystallisiert rein ohne Lumineszenz, aber mit derselben bei geringem Zusatz von Kaliumsulfat.

5. Nicht eigentlich hierher gehörend, aber in naher Beziehung stehend, ist auch die Beobachtung von Fritsch[5]), dass die Leitfähigkeit der Silbersalze durch Belichtung nur bei Gegenwart geringer Verunreinigungen geändert wird[6]).

Den Grund dieser Erscheinungen hat man teilweise in einer sogenannten „optischen" Sensibilisation gesucht (Eder)[7]). Das sensibilisierende Molekül S würde demnach die Strahlen absorbieren und dem reagierenden Molekül R mitteilen. Wenn letzteres nun aber im stande ist, die von S ausgehenden Strahlen aufzunehmen, so wird es auf die

[1]) Journ. Physical. Chemistry **1**, 96.
[2]) Wied. Ann. **38**, 90.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1443.
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 118.
[5]) Wied. Ann. **60**, 300.
[6]) Vergl. hierzu Teil III: Photochemische Ionenreaktionen.
[7]) Handbuch der Photogr. 28, und Beibl. Wied. Ann. **4**, 472; auch Nernst, Lehrbuch 572.

direkt einfallenden erst recht ansprechen. Die Gegenwart von S könnte also die Lichtempfindlichkeit von R nur durch Absorption eines Teiles der Strahlen verringern, niemals vermehren. Es wäre nun freilich denkbar — worauf aber bisher nicht hingewiesen wurde —, dass S erst die Strahlen so umwandelt, dass sie auf R eine Wirkung ausüben können. Dann wäre indessen nicht verständlich, wie der Einfluss minimaler Zusätze so ungeheuer gross sein kann, wie diese als Centra so ausgedehnter Umwandlungsbereiche auftreten können (wie z. B. beim Zucker), und wie die Farbe des Phosphoreszenzlichtes durch die Zusätze beeinflusst werden kann. Auf die „optische" Sensibilisation der Silbersalze wird im Teil III einzugehen sein.

E. Wiedmann fasst die Zusätze als die gelöste Substanz in verdünnter fester Lösung auf und deutet die Lichtwirkung als eine Dissociation derselben in Ionen. Demgegenüber ist aber zu bemerken, dass in vielen Fällen ganz offenbar nicht die gelöste Substanz, sondern gerade das Lösungsmittel lichtempfindlich ist, und dass eben diese Eigenschaft durch die Zusätze gesteigert wird. So z. B. fluoreszieren die Kupfersalze nicht, wohl aber wird Calciumsulfid durch deren Beimischung bedeutend lumineszenzfähiger.

Es scheint vielmehr, dass hier eine der bekannten Krystallisationsbeeinflussung verwandte Erscheinung vorliegt. Dimorphe Substanzen krystallisieren in der einen Form oder in der anderen, je nachdem der Mutterlauge Splitterchen derselben zugefügt werden. Der Fall des Natriumsulfats (4) ist z. B. zweifellos ein solcher. Zucker geht nur schwer in den krystallinischen Zustand über, es bedarf dazu der Gegenwart kleiner Impfkrystalle. Die Umwandlung schreitet nach der Beobachtung von Wiechmann von gewissen Centren aus radial nach allen Seiten gleichmässig fort, auch bei Abschluss jeder Lichtwirkung. Das Kaliumsulfat scheint sich im Kathodenlicht nicht leicht in das polymere Krystallgefüge umzulagern, sind aber kleine, leicht umwandelbare Einschlüsse von Kaliumchlorid vorhanden, so werden diese zu Centren der Polymerisation. Die Kupfersalze werden das Calciumsulfid veranlassen, eine andere polymere Form anzunehmen, als etwa Mangansalze, und daher wird bei der Rückwandlung das ausgesandte Licht ein anderes sein. (Becquerel[1]) wies nach, dass die Phosphoreszenz für verschiedene Krystallformen des Calciumkarbonats verschiedene Farben hat.) Dass die Salze der Schwermetalle so leicht zu Impfstellen für polymere Gefüge werden, deutet vielleicht darauf

[1]) La Lumière 1, 398.

hin, dass sie selbst in komplexen Aggregaten angeordnet sind. Dem entspricht auch, dass sie nicht phosphoreszieren, nicht von Kathodenstrahlen beeinflusst werden und lebhaft gefärbt sind. Manche Salze ($FeSO_4$, $CuSO_4$, $NiSO_4$) befördern die Polymerisation der Calciumsulfide sogar so erheblich, dass diese von vornherein gänzlich umgelagert sind, und die Phosphoreszenz aufhört. Die Menge des Zusatzes hat keinen ausgesprochenen Einfluss auf die Stärke der Phosphoreszenz, während dies nach dem Wiedemannschen Erklärungsversuch der Fall sein müsste.

Auch die Blaufärbung des Chlorkaliums durch Natrium- oder Kaliumdampf rührt möglicherweise davon her, dass kleine Partikelchen der regulär krystallisierenden Metalle sich in die erhitzten Salze einlagern und zur Umwandlung Anstoss geben. Die Bildung von Doppelkrystallen, nach Analogie der Doppelsalze, braucht man dazu garnicht anzunehmen[1]), ebenso wenig, wie im Fall des Zuckers und der Natriumkarbonate. Besonders spricht hierfür, dass geringe Mengen Metalldampf schon recht tiefe Schichten der Salze blau färben, sowie dass Kalium- und Natriummetall den gleichen Einfluss haben, was bei der Bildung chemischer Verbindungen wohl nicht der Fall sein würde.

Der Fall 5 gehört ebenfalls hierher. Eine nähere Besprechung soll aber erst bei Gelegenheit der Leitfähigkeitsänderungen im Licht erfolgen (Teil III).

Anderer Art ist der Einfluss des Jodzusatzes auf die stereoisomeren Umwandlungen. Liebermann nimmt an, dass J_2 sich in die Doppelbindung einlagert, dass HJ sich abspaltet, eine innere Kondensation eintritt und nach dem Umklappen des Moleküls diese Umsetzungen wieder zurückgehen. Eine so komplizierte Hypothese scheint jedoch nicht notwendig zu sein. Einfacher ist es wohl, anzunehmen, dass das Licht die Doppelbindung öffnet, dass $J_2 = 2J$ sich sozusagen als Sperrklotz einlagert und die Schliessung der Doppelbindung aufhält. Die Umlagerung kann dann leichter erfolgen; nach derselben tritt J_2 wieder aus.

[1]) Auch Elster und Geitel (Wied. Ann. **59**, 487) fassen das blaue KCl etc. als feste Lösungen der Metalle in den Salzen auf.

(Ende des I. Teiles.)

Ueber
einen neuen Bestandteil der atmosphärischen Luft.

Von

W. Ramsay und **M. W. Travers**[1]).

Diese vorläufige Notiz bezweckt, einen sehr kurzen Bericht über Versuche zu geben, welche im letzten Jahre ausgeführt worden sind, um zu ermitteln, ob ausser Sauerstoff, Stickstoff und Argon in der atmosphärischen Luft noch andere Gase vorhanden sind, welche wegen ihrer geringen Menge bisher der Beobachtung sich entzogen haben. Gemeinsam mit Frl. E. Aston haben wir gefunden, dass das durch die Absorption atmosphärischen Stickstoffs erhaltene Magnesiumnitrid bei der Behandlung mit Wasser nur eine Spur Gas giebt; dies Gas ist Wasserstoff und rührt von einer geringen Menge metallischen Magnesiums her, welche nicht in Nitrid übergegangen war. Dass das bei der Behandlung mit Wasser entstehende Ammoniak rein ist, wurde bereits durch die Thatsache bewiesen, dass Lord Rayleigh den daraus gewonnenen Stickstoff von normaler Dichte gefunden hat. Die hierbei entstandene Magnesia gab nur eine Kleinigkeit eines löslichen Stoffes an Wasser ab, und dieser besteht ganz aus Hydroxyd und Karbonat. So weit sind also die Ergebnisse negativ gewesen.

Neulich haben wir indessen durch die Freundlichkeit des Herrn Dr. W. Hampson etwa 750 ccm flüssige Luft erhalten, und nachdem wir die Flüssigkeit bis auf etwa 10 ccm langsam hatten verdampfen lassen, sammelten wir das Gas des Rückstandes in einem Gasometer. Nach der Entfernung des Sauerstoffs mit glühendem Kupfer und des Stickstoffs mit einem Gemisch aus reinem Kalk und Magnesiumstaub, gefolgt von einer Behandlung mit dem elektrischen Funken bei Gegenwart von Sauerstoff und Ätznatron, erhielten wir 26·2 ccm eines Gases, welches das Argo-Spektrum schwach und daneben ein anderes Spektrum zeigte, welches, wie wir glauben, vorher nicht gesehen worden ist.

Wir sind noch nicht so weit gekommen, das neue Spektrum vollständig aus dem des Argons herauszulösen, doch ist es durch zwei

[1]) Der Royal Society von London vorgelegt am 9. Juni 1898.

sehr glänzende Linien charakterisiert, von denen die eine nahezu mit D_3 zusammenfällt und mit dieser auch an Helligkeit vergleichbar ist. Messungen, welche Herr E. C. C. Baly mit einem Gitter von 14438 Linien auf den Zoll gemacht hat, ergaben die folgenden Zahlen, wobei alle vier Linien gleichzeitig im Gesichtsfelde waren:

D_1	5895·0
D_2	5889·0
D_3	5875·9
D_4	5867·7

Ausserdem ist eine grüne Linie vorhanden, die an Helligkeit mit der grünen Helium-Linie vergleichbar ist, mit der Wellenlänge 5568·8 und eine etwas schwächere grüne mit der Wellenlänge 5560·6.

Um so weit als möglich zu bestimmen, welche Linien dem Argon-Spektrum angehören, und welche dem neuen Gase, wurden beide Spektra gleichzeitig mit dem Gitter untersucht; es wurde das Spektrum erster Ordnung benutzt. Die Linien, welche beim Argon abwesend oder sehr schwach waren, wurden dem neuen Gase zugeschrieben. Da sie schwach waren, können die nachstehenden Messungen nicht die Genauigkeit haben, welche für die eben mitgeteilten in Anspruch genommen werden darf, doch können die drei ersten Stellen als im wesentlichen richtig angenommen werden.

Violett	4317	Blau	4834
	4387		4909
	4461	Grün	5560·6
	4671		5568·8
Blau	4736	Gelb	5829
	4807		5867·7
	4830	Orange	6011

Herr Baly hat freundlichst eine Untersuchung des Spektrums unternommen, welche nach ihrer Vollendung veröffentlicht werden wird. Die bereits mitgeteilten Zahlen werden indessen, wie wir hoffen, genügen, das Gas als neu zu kennzeichnen.

Die Dichte des Gases wurde annähernd durch Wägung in einem Kolben von 32·321 ccm unter einem Drucke von 521·85 cm und einer Temperatur von 15·95° bestimmt. Das Gewicht dieser Menge war 0·04213 g. Dies giebt eine Dichte von 22·47, wenn die des Sauerstoffs gleich 16 gesetzt wird. Eine zweite Bestimmung nach elektrischer Behandlung bei Gegenwart von Natron während vier Stunden wurde in dem gleichen Kolben ausgeführt; der Druck war 523·7 mm, die Temperatur 16·45°, das Gewicht 0·04288 g; die Dichte somit 22·51.

Die Länge von Schallwellen wurde in dem Gase nach dem Ver-

fahren bestimmt, das in der Argon-Abhandlung beschrieben worden ist. Die Zahlen sind:

Wellenlänge in Luft	34·17	34·30	34·57
„ im Gase	29·87	30·13	

Die Berechnung nach der Formel:

$$L^2 \text{(Luft)} \times \text{Dichte der Luft} : L^2 \text{(Gas)} \times \text{Dichte des Gases} = \gamma \text{(Luft)} : \gamma \text{(Gas)}$$
$$(34{\cdot}33) \times 14{\cdot}479 : (30)^2 \times 22{\cdot}47 = 1{\cdot}408 : 1{\cdot}666$$

ergiebt, dass das neue Gas, wie Argon und Helium, einatomig und daher ein Element ist.

Aus dem Gesagten kann geschlossen werden, dass die atmosphärische Luft ein bisher unentdecktes Gas mit einem charakteristischen Spektrum enthält, das schwerer ist, als Argon, und weniger flüchtig, als Stickstoff, Sauerstoff und Argon; das Verhältnis der spezifischen Wärmen führt zu dem Schlusse, dass es einatomig und daher ein Element ist. Ergiebt sich dieser Schluss als begründet, so schlagen wir vor, es Krypton (verborgen) zu nennen. Sein Zeichen würde *Kr* sein.

Es ist natürlich unmöglich, bestimmt anzugeben, welche Stellung in der periodischen Tabelle dieser neue Bestandteil der Atmosphäre einnehmen wird. Die Dichte 22.51 muss als ein kleinster Wert angesehen werden. Sollen wir eine Vermutung wagen, so meinen wir, dass Krypton sich mit der Dichte 40 und dem Atomgewicht 80 als zugehörig zur Heliumreihe ergeben wird. Dies ist dadurch wahrscheinlich gemacht, dass es einerseits der Wirkung des rotglühenden Magnesiums und Calciums widersteht, andererseits der des Sauerstoffs in Gegenwart von Natrium unter der Wirkung der elektrischen Funken. Wir werden uns eine grössere Menge des Gases zu verschaffen suchen, um es vom Argon durch gebrochene Destillation zu trennen.

Es mag im Vorübergehen bemerkt werden, dass die Herren Friedländer und Kayser, welche die Linie D_3 in atmosphärischem Argon beobachtet zu haben glauben, wahrscheinlich durch das nahe Zusammenfallen der gelben Kryptonlinie mit der Heliumlinie irre geführt worden sind.

Nimmt man die Richtigkeit von Johnstone Stoneys Hypothese an, dass in unserer Atmosphäre Gase von grösserer Dichte als Ammoniak gefunden werden würden, so ist es keineswegs unwahrscheinlich, dass auch ein Gas, das leichter als Stickstoff ist, darin gefunden werden wird. Wir haben bereits mehrere Monate auf die Vorbereitungen, es aufzusuchen, verwendet und werden in nicht zu langer Zeit in der Lage sein, anzugeben, ob diese Vermutung begründet ist.

Referate.

38. Nachtrag zu der Abhandlung von Ramsay und Travers (Seite 362). Inzwischen haben dieselben Forscher durch Fraktionieren einer grösseren Menge mittels flüssiger Luft kondensierten Argons zwei neue elementare Gase entdeckt, von denen das eine, Neon genannt, leichter flüchtig als Argon ist, eine Dichte unter 14 hat, von glühendem Aluminium absorbiert wird und eine glänzende gelbe Linie $D_5 = 5849{\cdot}6$ zeigt. Das andere scheidet sich aus dem flüssigen Argon als fester Stoff ab, hat die Dichte 19·87, übereinstimmend mit der des Argons, ist einatomig, zeigt aber ein weit abweichendes Spektrum, das aus einer Reihe in Linien auflösbarer Banden besteht. Es wurde Metargon genannt.

W. O.

---

39. Über die Isothermen des Isopentans von J. Rose-Innes (Phil. Mag. (5) **44**, 76—82. 1897). Die Messungen von S. Young über die Zustandsgleichung des Isopentans haben zunächst in ziemlich weitem Umfange die von Ramsay und Young aufgestellte Beziehung für konstantes Volum:

$$p = bT - a$$

bestätigt. Geht man hiervon aus, so wird man für jedes Volum eine einzige Temperatur finden, bei welcher der Druck gleich dem des entsprechenden vollkommenen Gases, $p = \frac{RT}{v}$, ist. Diese ergiebt sich, wenn man die erste Gleichung in der Gestalt:

$$p = \frac{RT}{v} + \left(b - \frac{R}{v}\right) T - a$$

schreibt, daraus, dass das zweite Glied gleich Null sein muss. Nennt man diese spezielle Temperatur τ, so folgt:

$$\tau = \frac{av}{bv - R}.$$

Die für verschiedene Volume geltenden Werte von τ zeigen sich konstant vom Volum 350 bis zum Volum 8 hinunter, gleich $\tau = 842{\cdot}4$ im Mittel. Darunter wird τ kleiner. Man kann diese Beziehung dazu benutzen, um die Unzulänglichkeit mancher Zustandsgleichungen zu beweisen.

Für die Koëffizienten a und b wurden folgende Ausdrücke gefunden:

$$a = \frac{l}{v(v+k)}$$

$$b = \frac{R}{v}\left(1 + \frac{e}{v + k - g/v^2}\right),$$

wo l, k, e und g Konstanten sind. Hiermit lässt sich bis zum Volum 3·4 hinunter

die Zustandsgleichung darstellen. Aus dieser lassen sich die kritischen Konstanten berechnen, welche sich nahe übereinstimmend mit der Beobachtung zeigen.

Ferner finden sich einige Bemerkungen über die Isotherme für die oben erwähnte Temperatur τ und deren höchsten Wert. Für diesen findet in einem ausgedehnten Gebiet von Volumen keine merkliche Abweichung vom Boyleschen Gesetz statt. Bei Isopentan liegt diese Temperatur zu hoch (etwa 567°); Stickstoff ist bei 16° nahe bei der Isotherme der minimalen Abweichung vom Boyleschen Gesetz. Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ist bereits darüber hinaus.

W. O.

---

40. Über die chemische Beschaffenheit der Diastase und über das Vorkommen eines Arabans in den Diastasepräparaten von A. Wroblewski (Ber. 2289—2295. 1897). In der Diastase, die man durch Ausziehen des Malzes mit Alkohol von 45% und Fällen durch mehr Alkohol (bis 70%) erhält, befindet sich neben dem Enzym ein unwirksames Kohlehydrat, das bei der Spaltung Arabinose giebt, also ein lösliches Pentosan ist. Die diastatische Wirkung haftet an dem anderen Bestandteil, der sich wie ein Proteïnstoff verhielt und in einer löslichen und einer unlöslichen Form erhalten wurde. Die zweite bildet sich aus der ersten durch längere Einwirkung von Alkohol; sie quillt in Wasser nur auf, hat aber auch diastatische Wirkung.

Der Verf. schlägt vor, die Enzyme als eine besondere Klasse der Proteïnstoffe aufzufassen.

W. O.

---

41. Bestimmung der Magnetisierungszahlen von Flüssigkeiten und deren Änderung mit der Temperatur von G. Jäger und St. Meyer. I. Mitteilung (Wiener Akad. Sitzungsber., Juli 1897, S. 29). Die von Quincke herrührende manometrische Methode wird dahin verändert, dass man nicht die Verschiebung des Meniskus der zu untersuchenden Flüssigkeit im magnetischen Felde unmittelbar misst, sondern durch Veränderung des Druckes im anderen Schenkel des Rohres den früheren Stand erzeugt und die entsprechende Druckänderung ermittelt. Zur Untersuchung gelangte zunächst Wasser, für welches die Magnetisierungskonstante gleich $-0{\cdot}647(1-0{\cdot}00164).10^{-6}$ gefunden wurde. Sie nimmt also mit steigender Temperatur ab, und zwar, soweit es die Versuche erkennen lassen, linear.

Bei Eisenchloridlösungen nimmt die Konstante mit dem Gehalt an Salz zu, und zwar geben die Verf. an, dass die Zunahme mit dem Prozentgehalt nach einer krummen Linie, die mit dem Molekulargehalt dagegen geradlinig erfolge. Da Prozentgehalt und Molekulargehalt nach der gewöhnlichen Definition einander proportional sind, so ist dies nicht verständlich; aus dem Text lässt sich vermuten, dass die Proportionalität eintritt, wenn man den Eisengehalt nicht auf die Gewichts-, sondern auf die Volumeinheit der Lösung bezieht.

In einer zweiten Mitteilung gleichen Titels (a. a. O. Juli 1897, 31 S.) werden die Messungsergebnisse an Salzen des Eisens, Mangans, Kobalts und Nickels gegeben. Beim Eisen wurden gleiche Werte für den Atommagnetismus gefunden, gleichgültig, ob das Eisen als Ferro- oder als Ferrisalz vorlag; ebenso erwies sich der Magnetismus bei den anderen Salzen als vom Anion wesentlich unabhängig. Die Konstanten verhalten sich nahe wie 2:4:5:6 in der Reihe Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan; die absoluten Werte bei 17·5° sind 4·95, 10·0, 12·5,

15·0.10⁶. Die fehlende Stelle mit 7·5 weisen die Verf. auf Grund der Messungen von Quincke dem Chrom an.

Eine solche Beziehung kann nur dann eine wirkliche Bedeutung haben, wenn die Temperaturkoëffizienten des Magnetismus bei allen Salzen gleich sind. Hierüber geben indessen die Versuche der Verf. wegen des zu grossen Einflusses der Fehler keinen unzweideutigen Aufschluss. *W. O.*

---

42. Über die Depolarisationsgeschwindigkeit von Quecksilber- und Platinelektroden von K. R. Klein (Wied. Ann. **62**, 259—279. 1897). Um die kathodische und die anodische Polarisation gesondert zu untersuchen, wurde die andere Elektrode 100 bis 300 mal grösser gemacht, so dass sie die Veränderungen auf die kleine beschränkten. Die Messungen geschahen mittels des Kapillarelektrometers, dessen Kapazität hinreichend klein (0·013 MF) war, um keinen Fehler zu bewirken. Die Ergebnisse werden wie folgt zusammengefasst:

Die Grösse der polarisierten Elektrode, solange diese klein ist gegen die andere Elektrode, hat keinen Einfluss auf die Depolarisationsgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit der Depolarisation nimmt ab mit der Dauer der vorangegangenen Polarisation.

Bei ungeänderter Dauer der Polarisation nimmt die Depolarisationsgeschwindigkeit mit wachsender Temperatur zu.

Löst man im Elektrolyten das eine Salz des Kathodenmetalls auf, so wird die Geschwindigkeit der Depolarisation erhöht.

Platin depolarisiert sich meist langsamer als Quecksilber.

In allen Fällen verschwand die anodische Polarisation langsamer als die kathodische.

In Elektrolyten mit einem „depolarisierenden" Salze erfolgt die Abnahme der Polarisation x nach der Formel:

$$x = V\frac{\log(1-be^{-at})}{\log(1-b)},$$

wo V die polarisierende Kraft und a und b Konstanten sind. *W. O.*

---

43. Über die Grenzen des festen Zustandes von G. Tammann (Wied. Ann. **62**, 280—299. 1897). Die theoretischen Betrachtungen dieser Abhandlung gestatten keinen Auszug. *W. O.*

---

44. Alkoholische Gärung ohne Hefenzellen von E. Buchner und R. Rapp (Ber. **30**, 2668—2678. 1897). Die Abhandlung enthält zunächst Versuche zur Widerlegung erhobener Einwände. Filtration durch ein Chamberland-Filter hob die Gärwirkung nicht auf; beim Aufbewahren verschwindet die Wirkung, während, wenn sie von Bakterien herrührte, durch deren Vermehrung zunehmen müsste. Konzentrierte Lösungen von Zucker oder Glycerin, welche die Entwickelung der Hefezellen verhindern, stören die Gärwirkung nicht. Blausäure hebt die Wirkung auf; mittels Durchleitens eines Luftstromes kann der Saft jedoch wieder zur Wirkung gebracht werden. Es scheint sich also eine lockere Verbindung zwischen der Blausäure und der Zymase zu bilden, die einen messbaren Dissociationsdruck unter den vorhandenen Verhältnissen hat.

Weiter sind einige messende Versuche über die Gärkraft des Presssaftes unter verschiedenen Bedingungen mitgeteilt. *W. O.*

---

45. Über Grauglut und Rotglut von O. Lummer (Wied. Ann. **62**, 14—29. 1897). Es wird gezeigt, dass die insbesondere von Weber beschriebene Thatsache, nach welcher bei langsam gesteigerter Temperatur zuerst ein „düstergraues", d. h. ein farbloses Licht auftritt, worauf dann später die erste Farbeempfindung mit Rot eintritt, sich mit Hilfe der von Kries aufgestellten Theorie des zweifachen Sehapparates erklären lässt. Nach dieser Theorie sind die Zapfen der Netzhaut farbeempfindlich, während die Stäbchen nur Hell und Dunkel unterscheiden; letztere sind aber weit empfindlicher. Da nun im zentralen Fleck keine Stäbchen, sondern nur Zapfen enthalten sind, so folgt, dass dieser wegen deren geringerer Empfindlichkeit erst bei stärkerer Energiestrahlung in Thätigkeit treten wird, als die peripherischen Teile der Netzhaut, und dass die ersten Empfindungen farblos sein werden.

Der Verf. zeigt nun, dass in der That das Webersche Düstergrau nur an den peripherischen Teilen der Netzhaut zur Erscheinung kommt, wodurch das von diesem beschriebene unstete Verhalten der Lichterscheinung erklärt wird: denn beim Versuche, sie zu fixieren, d. h. ins Centrum zu bringen, verschwindet sie an dieser Stelle. In der That ergab sich, dass man beim Betrachten einer sehr schwach leuchtenden Platinfläche unwillkürlich mit den peripheren Teilen der Netzhaut zu sehen versucht, und dass dort viel mehr Licht gesehen wird, als mit den zentralen. *W. O.*

---

46. Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers von A. Lottermoser und E. v. Meyer (Journ. f. pr. Chemie **56**, 241—247. 1897). Es ist medizinisch die Thatsache ermittelt worden, dass kolloidales Silber in Salbenform u. a. vom Organismus aufgenommen wird, während doch die in den Säften vorhandenen Salze die Lösungen des kolloidalen Silbers fällen[1]). Die Verf. stellen zunächst fest, dass diese Fällung durch die Gegenwart von Eiweissstoffen verhindert wird, und wenden sich dann zu der Frage nach den zur Fällung erforderlichen Konzentrationen fremder Zusätze. Diese Mengen wurden massanalytisch ermittelt, indem bei steigenden Mengen die zuerst kaffeebraune Lösung grün wurde, und dann die Fällung eintrat; letztere liess sich daran erkennen, dass ein Tropfen der Flüssigkeit auf Filtrierpapier farblos auslief.

Hierbei zeigte sich, dass die Konzentration verschiedener Säuren im umgekehrten Verhältnis zu ihrer Affinitätsgrösse stand, so dass in erster Annäherung die Fällung bei gleicher Konzentration der Wasserstoffionen eintritt.

Neutralsalze verhalten sich verschieden. Bilden ihre Anionen unlösliche Silberverbindungen, so wird das Silber durch geringe Mengen als unlösliches gefällt; Salze, deren Anionen lösliche Silbersalze bilden, geben dagegen zum Teil lösliches Silber, und von ihnen sind weit grössere Mengen erforderlich; es handelt sich also um „Aussalzen".

---

[1]) Es handelt sich hier vermutlich um die Bildung komplexer Silberverbindungen nach Art der Silberverbindungen der Imide; solchen Stoffen gegenüber verhält sich das Silber wie ein unedles Metall und löst sich, event. unter Mitwirkung des freien Sauerstoffs, leicht auf.

Jod, zu kolloidalem Silber gefügt, verbindet sich alsbald mit diesem und giebt kolloidales Jodsilber, das durch Salze gefällt wird.

Bei der Elektrolyse tritt die bekannte Fortführung kolloidaler Stoffe ein; an beiden Elektroden scheidet sich Silber aus, von dem aber nur das an der Anode löslich bleibt. *W. O.*

---

47. Beiträge zur geometrischen Darstellung der physikalischen Eigenschaften der Krystalle von W. Voigt (Wied. Ann. **63**, 376—385. 1897). Während für die von zwei gewöhnlichen linearen Vektoren abhängigen Eigenschaften der Krystalle die geometrische Darstellung durch zentrische Flächen zweiten Grades wohlbekannt ist, fehlt eine solche Darstellung für solche Eigenschaften, die von einem Spannungssystem und einem Vektor, bez. einem zweiten Spannungssystem abhängen. Der Verf. giebt entsprechende Entwickelungen, aus denen hervorgeht, dass eine solche Darstellung durch zentrische Flächen zweiten Grades derart möglich ist, dass die reziproken Quadrate der Radienvektoren dieser Flächen die fraglichen Eigenschaften darstellen. *W. O.*

---

48. Bestimmung relativer Wärmeleitfähigkeiten nach der Isothermenmethode von W. Voigt (Göttinger Nachrichten 1897, Heft 2, 5 S.). Es werden zwei Platten der zu vergleichenden Stoffe derart verbunden, dass jede von ihnen ein rechtwinkliges Dreieck darstellt, und beide Dreiecke längs der Hypothenusen aneinander liegen. Das so entstandene Rechteck wird mit der längeren Seite der schlechter leitenden Substanz an einen erwärmten amalgamierten Kupferklotz gelegt, nachdem es mit einem Gemisch von Elaïdinsäure und etwas Wachs überzogen ist. Die Isothermenfläche zeigt sich dann als eine sehr scharfe Linie, die, wo sie die Berührungslinie der beiden Substanzen überschreitet, geknickt ist. Für die Winkel zwischen der Isothermen und der Begrenzungslinie beider Substanzen und die Wärmeleitfähigkeiten besteht die Beziehung:

$$\lambda_1 \cot \varphi_1 = \lambda_2 \cot \varphi_2.$$

Die nach diesem Verfahren angestellten Probeversuche zeigen eine recht gute, bis auf einen Bruchteil eines Prozents gehende Übereinstimmung. *W. O.*

---

49. Weiteres zur kinetischen Theorie des Verdampfungsprozesses von W. Voigt (Göttinger Nachrichten 1897, Heft 3, 12 S.). Die Abhandlung bildet eine Fortsetzung der früher (**23**, 366) erwähnten Arbeiten und hat den Zweck, die bei den früheren Ansätzen hervorgetretenen Widersprüche zwischen Theorie und Erfahrung durch geeignete Annahmen über die Vorgänge in der Grenzschicht zu vermindern oder zu beseitigen. *W. O.*

---

50. Über die Bedeutung der Ferriverbindungen und der Huminstoffe für die Färbungserscheinungen des Wassers und über die Ausscheidung dieser Stoffe unter dem Einflusse des Sonnenlichtes von W. Spring (Acad. Belg. (3) **34**, 578—600. 1897). Die rein blaue Farbe des Wassers wird durch aufgelöste Ferrisalze zuerst braun, bei 1 : 8000000 grasgrün, bei 1 : 18000000 grünlichblau; 1 Teil Eisen auf 24000000 Wasser lassen sich an der Farbe in einem 5 m langen Rohre nicht mehr erkennen.

Huminstoffe haben eine etwa doppelt so grosse färbende Wirkung, auf gleiches Gewicht berechnet. Zur Benutzung gelangt Wasser aus einem hochgelegenen Torfsee, das durch keinerlei Abfälle der Industrie verunreinigt war.

Bringt man eisenhaltiges Wasser mit humushaltigem zusammen, so wirkt das Ferrisalz oxydierend auf die Huminstoffe, und diese werden gefällt. Die Wirkung ist sehr kräftig; das Eisen kann fast sein zehnfaches Gewicht an Huminstoffen so verändern, dass beide gefällt werden, und das Wasser sich schnell klärt. Ein grosser Überschuss von Eisenverbindung schadet umgekehrt der Fällung.

Bei Lichtabschluss ist die Wechselwirkung zwischen beiden Stoffen viel geringer, als bei unmittelbarer Einwirkung des Lichtes.

Andere Oxyde wirken ähnlich wie Eisenoxyd, aber schwächer. Versuche wurden mit Thonerde, Baryt, Kalk und Kupferoxyd angestellt.

Diese Beobachtungen sind von Bedeutung für die Erklärung der natürlichen Farbe der Seen und Flüsse. Die im Meerwasser vorhandenen Mengen organischer Substanz würden es unmöglich machen, dass z. B. das Mittelmeer rein blau aussieht, wenn sie in der Gestalt von Huminstoffen vorhanden wären. Diese werden in dem Masse, wie sie sich aus der organischen Substanz bilden, durch die vorhandenen Spuren an Eisensalzen ausgefällt. Da diese Wirkung mit der Belichtung zunimmt, so ist erklärlich, warum die schön blaue Farbe des Wassers hauptsächlich in südlicheren Gegenden mit intensiverem Sonnenlicht auftritt. Doch kann durch einen verhältnismässig grösseren Eisengehalt gleichfalls eine nahezu absolute Ausfällung der organischen Substanz auch in nordischen Wässern stattfinden; dies liegt z. B. bei den schwedischen Seen vor. Auch bei Flüssen kann man ähnliche Wirkungen bemerken; so wird das Wasser des Nils zur Zeit des niedrigen Standes um so blauer, je mehr es sich der Mündung nähert, je länger also das Wasser besonnt war. *W. O.*

---

51. Zur Theorie der galvanischen Polarisation von A. Oberbeck (Wied. Ann. **63**, 29—35. 1897). In Anknüpfung an eine Bemerkung von Streintz, nach welcher eine Messung der galvanischen Polarisation im Stromkreise unmöglich sein soll, entwickelt der Verfasser eine Theorie, die im wesentlichen mit einer von Wiedeburg gegebenen übereinkommt, und aus der sich ergiebt, dass unter den von Streintz eingehaltenen Versuchsbedingungen die polarisierbare Zelle sich verhalten muss, als enthielte sie einen ausserordentlichen Widerstand neben dem ordentlichen, von der Natur und Gestalt des Leiters herrührenden. Eben dies Ergebnis hatte bei seinem Auftreten bei den Versuchen von Streintz diesen zu seinem Urteil veranlasst. Der Verf. sieht darin umgekehrt einen Beweis dafür, dass die angenommenen Grundlagen der Lehre von der Polarisation im wesentlichen die Erscheinungen darstellen. Diese Grundlagen sind folgende: erstens das Ohmsche Gesetz, zweitens die Annahme, dass die Zelle sich wie ein Kondensator verhält, dessen Kapazität übrigens mit der elektromotorischen Kraft der Polarisation zunimmt, bis sie bei einem oberen Grenzwert unendlich gross wird. Endlich ist noch ein Ausdruck für die freiwillige Depolarisation hinzuzufügen, deren Geschwindigkeit nach Wiedeburg proportional der Polarisation anzusetzen ist.

W. O.

---

52. Über das photoelektrische Verhalten von Salzen, die durch Erhitzen in Alkalimetalldämpfen gefärbt sind von J. Elster und H. Geitel (Wied. Ann.

62, 599—602. 1897). Die durch Kathodenstrahlen gefärbten Salze sind lichtelektrisch, indem sie negative Ladungen im Lichte viel schneller verlieren, als im Dunklen. Ebenso verhält sich das durch Elektrolyse geschmolzenen Kochsalzes erhaltene blaue Salz, und auch das gefärbte Salz, das man durch die Wirkung von Kalium- oder Natriumdampf auf die Alkalihalogenverbindungen erhält. Indessen hat auch blaues Kochsalz, das man erhält, wenn man eine wässerige Lösung davon mit etwas Blutlaugensalz und Salzsäure versetzt und mit Alkohol fällt, die gleiche lichtelektrische Wirkung. *W. O.*

---

53. Messung der Temperatur von Elektrolyten an der Oberfläche sehr kleiner Elektroden von F. Richarz und W. Ziegler (Wied. Ann. **63**, 261—267 1897). Aus den an bei grosser Stromdichte auftretenden Leidenfrostschen Erscheinungen ist bekannt, dass die Temperatur des Elektrolyten beim Stromdurchgang weit über die der Hauptmenge und der Umgebung steigen kann. Die Verf. haben mittels eines Thermoelements Messungen ausgeführt und Temperaturen bis etwa über 100° beobachtet; darüber trat die Leidenfrostschen Erscheinung ein.

Für die Vorgänge wird eine summarische Theorie gegeben, aus der folgt, dass die beobachteten Temperaturen (die in einer kleinen Entfernung von der Elektrode genommen werden mussten), nur um wenige Grade von denen in unmittelbarer Nähe der Elektroden abweichen können.

Diese Erscheinungen haben einen Einfluss auf die Berechnung der Polarisation aus Stromstärke und Widerstand im Zellenkreise, da wegen der abweichenden Temperatur der Widerstand leicht falsch geschätzt wird. Vorhandene Messungen können entsprechende Fehler bis zu 2·6 Volt enthalten. *W. O.*

---

54. Über die Herstellung des Jodoforms auf elektrischem Wege von F. Förster und W. Meves (Journ. f. prakt. Chemie **56**, 353—363. 1897). Die Abhandlung enthält Angaben über den Vorgang, welche die von Elbs und Herz gegebenen im wesentlichen bestätigen und in einigen Punkten erweitern.

W. O.

---

55. Zur Bestimmung der inneren Reibung fester Körper von A. Heydweiller (Wied. Ann. **63**, 56—60. 1897). Festes Menthol, das im leeren Raume zum Erstarren gebracht worden war, wurde mittels Quecksilber durch eine Verengung der Röhre gepresst; die innere Reibung wurde aus der Senkung der drückenden Quecksilbersäule in der Zeit und den geometrischen Konstanten des Apparats berechnet. Gleichzeitig wurde die Reibung des flüssigen Menthols, teilweise im überkalteten Zustande, gemessen.

Beide Werte sind ausserordentlich verschieden und verhalten sich rund wie $10^{11} : 1$. Der Temperaturkoëffizient ist bei dem festen Körper viel grösser, als beim flüssigen, und beträgt für den Logarithmus der Reibung etwa 20%. Die Veränderlichkeit dieses Logarithmus mit der Temperatur ist nahe linear.

Der Verf. bezeichnet seine Versuche als vorläufige. Bei definitiver Arbeit wird offenbar das grösste Gewicht auf die Reinheit der Substanz zu legen sein, da bei teilweise verunreinigter in der Nähe des Schmelzpunktes statt eines festen Körpers ein Gemisch von diesem und einer Schmelze vorliegt, und zwar der

Schmelze, deren Schmelzpunkt durch die vorhandenen Verunreinigungen auf die eben vorhandene Temperatur gebracht ist. Da hiernach die Menge der Schmelze sich stark mit der Temperatur ändert, so liegt hier augenscheinlich eine sehr erhebliche Fehlerquelle vor. *W. O.*

---

56. Spezifische Kohäsion und Oberflächenspannung des erstarrenden Goldes von A. Heydweiller (Wied. Ann. **62**, 694—699 und 700—701. 1897). An erstarrten Goldtropfen wurde die Oberflächenspannung einerseits aus dem Tropfendurchmesser und dem Abstande zwischen der Kuppe und dem grössten Umfange, und andererseits aus der Krümmung an der Kuppe berechnet. Als Mittel ergiebt sich für die „spezifische Kohäsion" 6·90 qmm und für die Oberflächenspannung demgemäss 62·4 mg/mm. Der Wert der spezifischen Kohäsion stimmt nicht mit der Regel von Quincke, nach welcher er ein Vielfaches von 4·3 oder 8·5 sein sollte. *W. O.*

---

57. Tension und Molekulardispersion organischer Verbindungen von K. Arndt (Dissert. Basel, 128 S. 1897). Der Verf. hat die Dampfdruckkurven für *n*-Butylalkohol, Trimethylenbromid, Propylenbromid, *m*-Toluidin, *p*-Nitrotoluol, *o*-Chloranilin, *m*-Chloranilin, *α*-Chlornaphtalin, *α*-Bromnaphtalin, und die Brechungskoëffizienten und spezifischen Gewichte der Stoffe *n*-Butylalkohol, Trimethylenbromid, *as*-Dibrompropan, Nitrobenzol, Methylanilin, Äthylanilin, Diäthylanilin, *m*-Toluidin, Dimethyl-*o*-Toluidin, Dimethyl-*p*-Toluidin, *o*-Chloranilin, *m*-Chloranilin, *α*-Chlornaphtalin untersucht. Als allgemeines Ergebnis findet er ein Parallelgehen der Dispersion mit der Siedekonstante, d. h. mit der Abnahme des Siedepunktes für einen bestimmten Druckunterschied.

Indessen muss bemerkt werden, dass nicht nur keine Proportionalität zwischen beiden Grössen besteht, sondern dass auch Ausnahmen von der unbestimmteren Beziehung, dass bei vergleichbaren Stoffen grössere Siedekonstante und Dispersion einander entsprechen, vorkommen.

Es sind eben beide Eigenschaften stark konstitutiver Beschaffenheit, und es wäre vielleicht ein lohnendes Unternehmen, das gegenwärtig in ziemlich reichlicher Fülle vorliegende Material sorgfältig bestimmter Dampfdruckkurven unter dem Gesichtspunkte der konstitutiven Eigenschaften der Quotienten dp/dt zu untersuchen. *W. O.*

---

58. Über vier neue Methoden der Gasabmessung von O. Bleier (Ber. **30**, 2753—2759. 1897.) Mit der Gasmessröhre ist eine zweite Röhre, die Luft enthält, durch ein empfindliches Manometer verbunden. Bei der Messung stellt man mit Hilfe des Manometers beiderseits gleichen Druck her und misst beiderseits gleiche Volume Luft und Gas ab. Nachdem nun durch ein geeignetes Reagens ein Bestandteil aus dem Gas entfernt ist, muss man das Volum der Luft vergrössern, um wieder denselben Druck beiderseits herstellen zu können. Diese Volumvergrösserung der Vergleichsluft wird an dem unteren geteilten Rohr des Luftgefässes abgelesen und gestattet die Berechnung der verschwundenen Gasmenge.

Die Methode kann beliebig empfindlich gemacht werden, wenn man immer Gase von ähnlicher Zusammensetzung zu untersuchen hat, indem man das Gasvolum durch eine Einschnürung in zwei oder mehr entsprechende Teile teilt. Dann kann man das geteilte Rohr des Vergleichsgefässes schmal machen, indem man

nur geringe Volumänderungen mehr braucht, wenn man das analysierte Gas mittels der erwähnten Einschnürungen immer wieder nahezu auf den Anfangsdruck gebracht hat.

Das gleiche Prinzip des in einzelne grössere Abteilungen getrennten Arbeitsvolums liegt auch den anderen Apparaten zu Grunde, wegen deren Einzelheiten auf die Abhandlung verwiesen sei. *W. O.*

---

59. Über die wechselseitigen Beziehungen zwischen der reinen und der angewandten Mathematik von W. Dyk (Festrede, München, K. B. Akad. 38 S. 1897.) Der lesenswerte Aufsatz stellt in klarer Weise die wechselseitige Befruchtung zwischen Mathematik und Physik an den klassischen Beispielen der Potentialfunktion und der Wärmeleitung und Hydrodynamik dar. Bezüglich der Physik ist der Standpunkt des Verfassers der Maxwellsche der „Bilder". Doch scheint es dem Berichterstatter eine notwendige Fortsetzung des Bilderweges zu sein, weiterhin die Frage zu erörtern, in welchem Punkte die Bilder von den Originalen verschieden sind, und warum gewisse Dinge als Bilder für andere, von ihnen verschiedene dienen können. Mit der Beantwortung dieser Frage gelangt man aber in die allgemeine Mannigfaltigkeitslehre, deren physikalische Seite zur Zeit die Energetik ist. Erfreulich ist die am Schlusse vom Verf. aufgestellte Forderung, dass auch die reine Mathematik sich stets ihrer physikalischen (oder allgemeiner empirischen) Quellen bewusst bleiben solle, die ihren Ausdruck in einem eindringlichen Satze des grossen Meisters Fourier findet. *W. O.*

---

60. Über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden von P. Walden (Ber. **30**, 3146—3151. 1897). Aus aktiver Brombernsteinsäure wird durch Hydroxylierung mit Silberoxyd eine Äpfelsäure von gleicher Drehrichtung erhalten, durch Hydroxylierung mit Kalilauge dagegen eine von entgegengesetzter Drehrichtung. Die merkwürdige Reaktion wurde sowohl mit rechter, wie mit linker Säure durchgeführt. *W. O.*

---

61. Über die hydrolytische Dissociation von H. Ley (Ber. **30**, 2192—2196. 1897). Zur Messung der Hydrolyse benutzte der Verf. das Verfahren der Zuckerinversion bei 100°. Bei Aluminiumchlorid ergab sich die relative Menge der Wasserstoffionen schnell mit steigender Verdünnung zunehmend, von 8·8 % bei $v = 32$ bis 41·8 bei $v = 512$, und zwar, wie der Verf. nicht bemerkt zu haben scheint, ziemlich genau proportional der Quadratwurzel aus der Verdünnung. Aluminiumsulfat ist weniger dissociiert. Blei- und Kupferchlorid zeigen mit der Zeit zunehmende Konstanten; die Hydrolyse schreitet also während der Reaktion fort (Reduktionswirkung?). Zinksulfat ist sehr wenig hydrolysiert, Quecksilberchlorid liess sich wegen Reduktionswirkung nicht untersuchen. Durch Gegenwart von Kochsalz wird die Hydrolyse des Aluminiumchlorids, der Theorie gemäss, herabgedrückt; der Verf. meint, dass auch das Aufhören der sauren Reaktion des Quecksilberchlorids auf Massenwirkung und nicht auf die Bildung eines komplexen Salzes zurückgeführt werden müsse. Indessen schliesst das eine das andere nicht aus, und für die Bildung eines komplexen Salzes unter solchen Umständen sind andere Nachweise vorhanden.

Der Verf. setzt seine Untersuchungen fort. *W. O.*

---

62. Über den Einfluss der Seitenketten auf die Verteilung der Geschwindigkeiten im Benzolring von N. Menschutkin (Ber. **30**, 2966—2976. 1897). Die Untersuchungen ergeben, dass je nach der Art der Reaktion die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten bei isomeren *o*-, *m*- und *p*-Verbindungen verschieden ausfällt; allgemeine und einfache Gesetzmässigkeiten lassen sich also kaum aufstellen, vielleicht mit Ausnahme der von V. Meyer aufgefundenen Beziehung, dass diorthosubstituierte Säuren überaus kleine Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Esterbildung haben. Die Einzelheiten mögen in der Abhandlung nachgesehen werden. *W. O.*

---

63. Über Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser von E. Rimbach (Ber. **30**, 3073—3089. 1897). Zur Untersuchung gelangten die Doppelchloride von Kadmium mit Alkali- und Erdalkalisalzen; dabei ergaben sich folgende, zum Teil von früheren Angaben abweichende Befunde. $CdCl_2.NHCl$ ist wasserfrei, das Kaliumsalz ist $CdCl_2.KCl.H_2O$, ferner wurden dargestellt $BaCl_2.CdCl_2.4H_2O$; $BaCl_2.2CdCl_2.5H_2O$; $MgCl_2.2CdCl_2.12H_2O$; alle diese Salze lassen sich unzersetzt umkrystallisieren, befinden sich also ausserhalb des Umwandlungsgebietes. Die beiden Salze mit $4KCl$ und $4NH_4Cl$ werden dagegen vom Wasser zersetzt, und die Grenze des Umwandlungsgebietes, die nahe über der Siedetemperatur der gesättigten Lösung zu liegen scheint, konnte nicht erreicht werden.

Diffusionsversuche zeigten das gewohnte Bild der Doppelsalze, die in ihre Bestandteile zerfallen.

Löslichkeitsbestimmungen ergaben, dass der Temperaturkoëffizient der Löslichkeit bei den Doppelsalzen im allgemeinen bedeutend grösser ist, als bei deren Bestandteilen; eine einfache Beziehung zwischen beiden konnte aber nicht ermittelt werden (und ist auch schwerlich vorhanden). *W. O.*

---

64. Beiträge zu den molekularen Konzentrationsverhältnissen physiologischer Flüssigkeiten von S. Bugarszky (Archiv f. d. ges. Physiologie, **68**, 389—407. 1897). Es wurde an normalem menschlichen Harn die Gefrierpunktserniedrigung, die elektrische Leitfähigkeit, das spezifische Gewicht und der Chlorgehalt bestimmt, und es ergab sich, dass diese drei Grössen ziemlich parallel gingen. Namentlich besteht Proportionalität zwischen dem Gefrierpunkt und dem spezifischen Gewicht (d. h. dem Überschuss des spezifischen Gewichts über Eins); ebenso zwischen Leitfähigkeit und Aschengehalt. Auch die Konzentration der organischen und der anorganischen Bestandteile pflegt in konstantem Verhältnis zu stehen, so dass 0·75 organische (nichtleitende) Mole auf ein Mol Ionen vorhanden sind. *W. O.*

---

65. Über die Bedingungen, welche erforderlich sind, um die grösstmögliche Genauigkeit bei der Bestimmung spezifischer Wärmen nach der Mischmethode zu erreichen von F. L. O. Wadsworth (Amer. Journ. of Sc. (4) **4**, 265—282. 1897). Die gefundenen Bedingungen: eine kleine Wassermenge im Kalorimeter, eine grosse Menge des zu untersuchenden Stoffes, eine hohe Anfangs-

temperatur sind wohl jedem Arbeiter in diesem Gebiete geläufig. Neu ist der Vorschlag, die Temperatur der Umgebung des Kalorimeters so zu regeln, dass vermöge der Einstrahlung die wirklich beobachtete Maximumtemperatur gleich ist der, welche man beobachten würde, wenn gar keine Ausstrahlung vorhanden wäre. Der Verf. giebt eine Methode an, diese Temperatur zu bestimmen, die allerdings ziemlich umständlich ausfällt; doch meint er, dass bei Bestimmungen von maximaler Genauigkeit diese Mühe gerechtfertigt erscheint. Da indessen auch diese künstliche Korrektur der Ausstrahlung nicht genauer gemacht werden kann, als es das benutzte Thermometer hergiebt, so scheint dem Ref. durch das Verfahren, welches eine vollkommene Konstanz der Aussentemperatur voraussetzt, keine Vergrösserung der Genauigkeit über das, was eine angemessene Ermittelung der Ausstrahlung ad hoc erreichen lässt, zu bewirken; vielmehr würden die zu machenden Voraussetzungen eher dazu dienen, die Genauigkeit zu verringern.

Im Anhange wird eine praktisch wohl durchgeführte Art, den Heizer und das Kalorimeter einzurichten, beschrieben. Die daran gehängten Bemerkungen über die Technik des Eiskalorimeters sind nur teilweise neu. *W. O.*

---

66. Bemerkung über die Geschwindigkeit des Wasserverlustes krystallisierter Salze von Th. W. Richards (Proc. Amer. Acad. **33**, 23—27. 1897). Chlorbaryum wird als ein besonders gutes Beispiel für die bekannte Verschiedenheit angeführt, mit welcher die verschiedenen Hydrate eines wasserhaltigen Stoffes in trockener Luft Wasser verlieren. Zeichnet man den Gewichtsverlust gegen die Zeit auf, so erhält man (es wurde im Thermostaten bei 30° und über Phosphorpentoxyd gearbeitet) eine aus zwei Geraden bestehende Figur, und der Durchschnittspunkt der beiden Geraden fällt genau auf den Punkt, welcher dem Verlust einer Molekel Wasser entspricht.

Zum Schluss wird eine Tabelle nach den Angaben von Regnault gegeben, aus der die spezifischen Gewichte verschieden konzentrierter Schwefelsäuren zu entnehmen sind, welche bei 20°, 25° und 30° Wasserdampf von 0·25 bis 15·0 mm Druck geben; sie kann dazu dienen, bestimmte Hydrate durch Trocknen zu erhalten. Zweckmässiger wäre eine Tabelle über die relativen Dampfdrucke, da diese mit der Temperatur sich nur sehr langsam ändern. *W. O.*

---

67. Spektrometrisch-aräometrische Bieranalysen mit Hilfe des Differentialprisma von Hallwachs von H. Tornöe (Zeitschr. f. das ges. Brauwesen **20**, 6 Seiten. 1897). Das bereits 1843 von Steinheil angegebene Verfahren der physikalischen Analyse auf zwei verschiedene Stoffe durch Benutzung von zwei verschiedenen Eigenschaften wird mit Hilfe der von Hallwachs (**13**, 575) angegebenen Vorrichtung, die für den praktischen Gebrauch eingerichtet wird, wieder zur Anwendung gebracht. Diese gestattet, die hier vorkommenden grösseren Brechungsunterschiede mit einer Genauigkeit von 0·00002 des Brechungskoëffizienten zu bestimmen.

Auch für physiko-chemische Zwecke könnte die Anordnung Verwendung finden.
W. O.

---

68. Über den Einfluss von Beimischungen auf die Erscheinungen beim Verflüssigen von Gasen von J. P. Kuenen (Zeitschr. f. komprimierte und flüssige Gase **1**, 153—160. 1897). Die Abweichungen im Verhalten, welche verunreinigte Gase beim Verflüssigen zeigen, werden auf Grund der bekannten Untersuchungen des Verf. in elementarer Weise dargestellt; insbesondere wird gezeigt, wie man aus der Form der Verflüssigungskurve in pv über die Natur der Beimischung einiges erfahren kann. Die Beschreibung eines praktischen Falles bildet den Schluss der klar geschriebenen Darstellung. *W. O.*

---

69. Baco von Verulam von E. O. v. Lippmann (Zeitschr. f. Naturwiss. **70**, 257—304. 1897). Der Aufsatz enthält eine sorgfältige Analyse der wissenschaftlichen Ansichten in Bacons Novum Organon, die mit Hinblick auf die diesem Manne zugeschriebene entscheidende Beeinflussung der Naturwissenschaften durchgeführt ist. Das Ergebnis entspricht dem, zu welchem seinerzeit auch Liebig gekommen war: nämlich, dass Bacon ein geistreicher Dilettant gewesen ist, der von der naturwissenschaftlichen Methode nichts verstanden hat. Seine Bedeutung liegt in der negativen Kritik, mit der er sich gegen die Scholastik wendet; doch war diese zu seiner Zeit bereits im wesentlichen besiegt; seine positiven Leistungen stehen weit hinter dem zurück, was seine Zeit bereits zu Tage zu fördern vermochte. Als populärer und popularisierender Schriftsteller hat er gewisse Verdienste. *W. O.*

---

70. Über Dublette und Triplette im Spektrum, durch äussere magnetische Kräfte erzeugt (Versl. K. A. v. W. 10 Juni, 7 Juli, 10 Novbr. 1897 und 5 Jan. 1898; auch Arch. Neerl. (2) **1**, 44—54, 217—220 (1897) von P. Zeeman.

1. Schon eine elementare Darstellung des Grundgedankens der H. Lorentzschen Elektrizitätstheorie deutet darauf hin, dass eine durch äussere magnetische Kräfte verbreiterte Spektrallinie sich bei genügender Intensität dieser Kräfte in ein Dublet oder Triplet auflösen wird. Denkt man sich nämlich mit Lorentz die Lichtbewegung als eine Bewegung schwingender geladener Teilchen (Ionen), so kann man sich eine einfache Lichtbewegung immer zerlegt denken in eine lineare Schwingung parallel der Z-Achse (senkrecht gedacht) und zwei links- und rechts circular-polarisierte Schwingungen in der XY-Ebene), deren Perioden alle untereinander gleich sind (wenn das Licht natürlich oder linear polarisiert ist). Wenn dann eine intensive magnetische Kraft auf die Lichtbewegung einwirkt, so hat man zwei Hauptfälle zu unterscheiden.

In erster Linie kann das Licht in einer Richtung parallel an den magnetischen Kraftlinien, welche immer in der Richtung der positiven Z-Achse gedacht werden müssen, beobachtet werden. Die längs der Z-Achse zerlegte Komponente (welche niemals durch die magnetische Kraft affiziert werden kann), wird dann nicht als Licht beobachtet; und was die beiden circular-polarisierten Wellen anbetrifft, so erweist eine einfache Rechnung, dass die (fiktive) rechts circular-polarisierte Welle eine geringe Verkürzung, die links circular-polarisierte Welle eine gleich grosse Verlängerung seiner Periode erfährt, und beide also als wirkliche rechts und links circular-polarisierte Schwingungen mit ungleicher Schwingungsperiode nebeneinander auftreten werden. Bei geringer Inten-

sität der magnetischen Kraft wird sich somit einfach eine verbreiterte Spektrallinie bilden, mit entgegengesetzt circular-polarisierten Rändern, während bei grösserer Intensität, wenn die zwei Komponenten so weit auseinander gerückt sind, dass die Vergrösserung, resp. Verkleinerung der Periode etwas mehr als die halbe Breite der ursprünglichen Spektrallinie beträgt, sich ein Dublet bilden wird, dessen eine Komponente über ihrer ganzen Breite rechts, während die andere über ihrer ganzen Breite links circular-polarisiert sein wird.

In zweiter Linie kann das Licht in einer Richtung senkrecht auf die magnetischen Kraftlinien beobachtet werden. Alsdann wird die längs dieser Richtung zerlegte Komponente als eine (senkrecht) linear-polarisierte Lichtschwingung ungeänderter Periode beobachtet werden, während die zwei circular-polarisierten Wellen, welche jetzt in ihrer Ebene gesehen werden, zwei (horizontal) linear-polarisierte Schwingungen entgegengesetzter Phase bilden werden, von welchen die eine eine verkürzte Periode, die andere eine verlängerte Periode hat. Bei genügender Intensität der magnetischen Kraft wird sich somit ein Triplet bilden. In der Mitte die vertikal polarisierte Schwingung mit ungeänderter Periode, an beiden Seiten, links und rechts, die beiden horizontal polarisierten Schwingungen mit modifizierter Schwingungsperiode. Offenbar wird die Intensität der magnetischen Kraft, die zur völligen Trennung der drei Komponenten erforderlich ist, das Doppelte derjenigen sein, welche im Fall paralleler Incidenz ein Dublet zu bilden vermag. Denn jetzt muss die Vergrösserung, resp. Verkleinerung der Periode etwas mehr als die ganze Breite der ursprünglichen Spektrallinie betragen. Ist die angewandte magnetische Kraft gerade genügend zur Bildung eines Dublets, so wird im Fall senkrechter Incidenz ein Zwischenfall des Triplets eintreten, wobei die auf doppelte Breite vergrösserte Spektrallinie in ihrer Mitte einen schmalen Streifen vertikal polarisierten Lichts aufweist, daneben rechts und links zwei Felder natürlichen Lichtes, schliesslich die beiden Randfelder mit horizontal polarisiertem Licht entgegengesetzter Phase — Übergangsform, welche Herr Zeeman Triplet *a* nennt.

Es soll hervorgehoben werden, dass auch Stoney (Transact. Dublin 4) in ähnlicher Weise die Existenz von Dubletten, resp. Tripletten zu erklären versucht, welche Existenz schon von Faraday geahnt worden ist. Im letzten Jahre der „Experimental Researches" versuchte dieser grosse Forscher mit einem neuen Steinheilapparat die Wirkung des Magnetismus auf das Licht nachzuweisen. Mit *NaCl*, $BaCl_2$, $SrCl_2$, *LiCl* wurden Beobachtungen angestellt und die Kraftlinien eines sehr kräftigen Elektromagnets sowohl in der Richtung des einfallenden Lichtes als senkrecht darauf gestellt; allein nicht die mindeste Wirkung konnte beobachtet werden.

2. Die Wiederholung dieser interessanten Versuche war unter diesen Umständen sehr erwünscht, besonders nachdem experimentell der Polarisationszustand der Ränder einer magnetisch verbreiterten Spektrallinie in Übereinstimmung mit Lorentz' Theorie und Voraussagungen gefunden wurden. Nochmals musste darum versucht werden, die magnetisch verbreiterten Spektrallinien in Dublette, resp. Triplette aufzulösen.

Gewählt wurde die blau-grüne Kadmiumlinie ($\lambda = 4800$). Die Polstücke eines Ruhmkorffschen Elektromagnets waren durchlöchert und konnten in äusserst geringe Entfernung gebracht werden, so dass ein sehr intensives magnetisches Feld erhalten wurde (Stromstärke = 30 Amp.). Beobachtet wurde das sogenannte

zweite Spektrum mit einem Rowlandgitter von 1·85 m Radiuslänge und 14438 Linien auf den Zoll. Als Lichtquelle diente der Entladungsfunken einer durch ein Induktorium geladenen Leidener Flasche zwischen Kadmiumelektroden.

Deutlich spaltete sich jetzt die genannte Spektrallinie in die beiden Komponenten des Dublets. Mittels Analysator und $^1/_4\,\lambda$-Plättchen wurde nachgewiesen, dass in der That die eine Komponente über ihrer ganzen Breite links-, die andere über ihrer ganzen Breite rechts circular-polarisiert war. Auch bei senkrechter Incidenz des Lichtes (senkrecht auf die magnetischen Kraftlinien) wurde das oben beschriebene Triplet *a* deutlich konstatiert, der Polarisationszustand untersucht und in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. Bei einer späteren Versuchsreihe wurde auch das vollständige Triplet bei der *Cd*-Linie beobachtet. Mit einer magnetischen Feldintensität von 30000 C. G. S.-Einheiten spaltete sich die Spektrallinie in drei ganz gesonderte Linien, welche den von der Theorie verlangten Schwingungszustand in der That besassen. Die Lorentzsche Theorie fand also in jeder Hinsicht eine erfreuliche Bestätigung.

3. In einer zweiten Mitteilung werden die Resultate einiger Messungen angegeben, welche im Groninger Laboratorium mit einem in besonderer Weise aufgestellten Rowlandgitter angestellt wurden (die Details dieser Aufstellungsweise sind von Prof. Haga in Wied. Ann. **57**, 359 (1896) ausführlich beschrieben). Das benutzte Gitter hatte eine Radiuslänge von 3 m und 10000 Linien auf den Zoll. Die Stromstärke betrug 21·5 Amp. und die Intensität des magnetischen Feldes 22000 C. G. S.-Einheiten. Als Lichtquelle diente ein Stück Asbestpapier, mit geschmolzenem *NaCl* getränkt, leuchtend in einer Gas-Sauerstoff-Flamme (der Sauerstoff unter hohem Druck). Eine Linse entwarf das Bild der *Na*-Flamme auf die Spalte. Zwischen Linse und Spalte befand sich ein grosser Nicol; die Entfernung zwischen Flamme und Spalte betrug etwa 50 cm. Mittels einer höchst empfindlichen Messungsvorrichtung, für deren Beschreibung ich auf das Original verweise, wurde nun gefunden, dass die Entfernungen der Mitten der zwei Teile des besonders schön und deutlich ausgeprägten Triplets *a* (der schmale Mittenstreifen mit dem vertikal polarisierten Lichte war durch den erwähnten Nicol hinweggenommen) bei beiden *D*-Linien innerhalb der Versuchsfehler die gleiche war, nämlich 32·3 ($\pm$ 1·5), resp. 32·4 ($\pm$ 1·0) 288ste Teile der Entfernung der Linien D_1 und D_2. Die magnetische Vergrösserung, resp. Verkleinerung der ursprünglichen Periode betrug somit $\frac{16{\cdot}18}{288} = \frac{1}{17{\cdot}8}$ der Periodendifferenz von D_1 und D_2, d. h. $= \frac{1}{17800}$ der ursprünglichen Periode (denn nach den Messungen von Rowland ist $\frac{D_1 - D_2}{D} = \frac{5{\cdot}972}{5893{\cdot}2} = \frac{1}{1000}$ ungefähr). Nun verlangt die Lorentzsche Theorie, dass diese relative Periodenänderung angenähert beträgt:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{e}{m}\,\frac{H.T}{4\pi},$$

wenn e die Ladung eines positiven Lichtions (elektromagnetisch gemessen) m seine Masse, H die Intensität der magnetischen Kraft, T die ungeänderte Schwingungsdauer vorstellt. Da $cT = \lambda$, so ist hier $\frac{1}{T} = \frac{c}{\lambda} = \frac{299920.10^6}{5893{\cdot}2.10^{-7}} = 5{\cdot}09.10^{14}$, und finden wir für $\frac{e}{m}$, da $\frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{17800}$:

$$\frac{e}{m} = \frac{1}{17800} \times \frac{12{\cdot}566}{22000} \times 5{\cdot}09.10^{14} = 1{\cdot}6.10^7 \text{ ungefähr.}$$

Nach Zeeman deutet dieser Wert darauf hin, dass die Lichtionen nicht identisch sind mit denjenigen der Elektrolyse. Oliver Lodge hat in Beziehung hiermit angegeben, wie auch ohne Bewegung irgend einer „Materie" der von Zeeman aus der Lorentzschen Theorie hergeleitete Wert von $\frac{e}{m}$ erklärt werden kann.

4. In seiner dritten Mitteilung beschreibt Zeeman die Aufnahme photographischer Negative der magnetisch verbreiterten Spektrallinien. Einstweilig nur im Blau-Indigo wurde ohne und mit magnetischem Felde das Kadmiumspektrum photographiert. In beiden Fällen war die Expositionsdauer die gleiche. Besonders günstig waren hier die Verhältnisse zur Aufnahme der äussersten Komponenten des vollständigen Triplets, nachdem durch einen Nicol die mittlere vertikal schwingende Komponente hinweggenommen war (Expositionsdauer 15′; Stromstärke 30 Amp.). Zur Aufnahme des Dublets sind durchlöcherte Polstücke erforderlich, und obgleich hier die absorbierende Wirkung des Nicols wegfällt, muss zur Erhaltung einer gleich grossen magnetischen Intensität ein stärkerer Strom benutzt werden, wodurch die Erwärmung des Ruhmkorffs bald störend wird, und daher die Expositionsdauer verkürzt werden muss. Die Ausmessung der Negative geschah mit einem „Comparator", welcher $^1/_{500}$ mm (1 mm = 4·588 Ång.) zu messen vermag. Bei der genannten Kadmiumlinie ($\lambda = 4800$) betrug die Entfernung der Mitten der beiden Komponenten 0·191 mm bei einer Feldintensität von 30000 C. G. S. Hieraus berechnet sich, da die magnetische Periodenänderung der beiden Linien $= \frac{0{\cdot}0955 \times 4{\cdot}588}{4800} = 913.10^{-7}$ ist, durch eine ähnliche Rechnung wie oben, $\frac{e}{m} = 913.10^{-7} \times \frac{12{\cdot}566}{30000} \times 6{\cdot}25.10^{14} = \underline{2{\cdot}4.10^7}$. Da bei *Na* $\underline{1{\cdot}6.10^7}$ gefunden war, so ist die erhaltene Zahl von der nämlichen Grössenordnung.

5. Nachdem es sodann gelungen war, bei Kadmium von den äussersten Komponenten des magnetischen Triplets Negative anzufertigen, berichtet Herr Zeeman in einer vierten Mitteilung von genauen quantitativen Bestimmungen auch bei anderen Substanzen. Nach der Theorie soll nämlich bei jeder Substanz die magnetische Änderung der Periode bei allen Linien, welche durch die Magnetkraft affiziert werden, der zweiten Potenz der Wellenlänge proportional sein. Denn

$$\Delta T = \frac{e}{m} \frac{H}{4\pi} T^2 = CT^2 = k\lambda^2.$$

Die Messungen ergaben, dass die magnetischen Änderungen jedenfalls von der nämlichen Grössenordnung und nicht direkt von den Atomgewichten abhängig sind. Alle die gemessenen Linien lagen im Violett und Ultraviolett. Beobachtet wurde das zweite Spektrum. Feldintensität = 32000 C. G. S.-Einheiten. Beim Kadmium und Zink mit scharfen Linien konnte die Entfernung der äussersten Komponente des Triplets mit grosser Genauigkeit bestimmt werden; beim Kupfer und Zinn jedoch machten die Verwaschenheit und geringe Lichtintensität der Linien es unmöglich, weiter als zu einer rohen Schätzung zu gelangen.

Beim *Cd* wurden nachfolgende Linien der Kayser und Rungeschen zweiten Nebenserie ($n = 3$) ausgemessen (die erstere Linie lag zu viel an dem Rande des Negativs, um für die Messung zugänglich zu sein). Für die Entfernung der Komponenten des Triplets in mm (1 mm = 4·41 Ång.) wurde gefunden:

$\lambda = 5086$	$\Delta =$?
4800	$22{\cdot}0.10^{-2}$
4678	24·2 „

Beim *Zn* (ebenfalls zweite Nebenserie mit $n = 3$) ergab sich (1 mm = 4·41 Ang.)

$\lambda = 4811$	$\Delta = 18{\cdot}6.10^{-2}$
4722	20·7 „
4680	25·1 „

Bei drei Spektrallinien der ersten Nebenserie ($n = 4$), nämlich $\lambda = 3345$, 3303 und 3282 wurde im dritten Spektrum keinerlei magnetische Wirkung beobachtet.

Beim *Cu* ergab eine rohe Schätzung für einige Linien zwischen $\lambda = 4300$ und 4800 $\Delta =$ ungefähr 30.10^{-2}.

Beim *Sn* wurde von vier Linien nur konstatiert, dass die erstere ($\lambda = 4585$) ungefähr 35.10^{-2} (1 mm = 4·46 Ång.) ergab, dass die zweite ($\lambda = 4525$) keine magnetische Verbreiterung erfuhr. Was die beiden anderen Linien anbetrifft, so waren diese ($\lambda = 4447$ und 4184) nach der magnetischen Veränderung auf dem photographischen Negativ nicht mehr sichtbar, trotzdem die Expositionsdauer bis zu 23′ verlängert war.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt. *van Laar.*

---

71. Über die Wirkung von Salpetersäure auf Zinn bei Gegenwart von Metallen der Eisengruppe (Recueil des Travaux Chim. **17**, 86 (1898) von F. H. van Leent. Beim Nachweis des Bleies in der Zinnbedeckung von Weissblech wurde bekanntlich durch Rose (Analytische Chemie **2**, 284; Fresenius, Quant. Anal. **1**, 624—625) beobachtet, dass der Rückstand, welchen man nach Beschickung der abgeschabten und mit Eisenteilchen reichlich vermischten Zinnes mit Salpetersäure und Eindampfung bekommt, gänzlich in Wasser löslich ist, im Gegensatz zu anderen Metallen, in deren Gegenwart die gebildete Metazinnsäure $SnO(OH)_2$ in unlöslichem Zustande zurückbleibt, während die Nitrate in Lösung gehen.

van Leent bekam das nämliche Resultat, wenn das Zinn und das Eisen einzeln mit HNO_3 versetzt und alsdann vereinigt und eingedampft wurden. Wird dann der Lösung des erhaltenen Rückstandes HNO_3 in Übermass (oder auch HCl in Übermass, oder geringe Mengen verdünnter H_2SO_4 oder Oxalsäure) zugesetzt, so wird die leicht gelblich gefärbte *m*-Zinnsäure gefällt. Durch wiederholtes Auflösen und Fällen ist jedoch das Präzipitat nicht ganz eisenfrei zu erhalten, sondern es bleibt nach wiederholtem Auswaschen der Eisengehalt nahezu konstant.

Nun besteht ein grosser Unterschied zwischen der ursprünglichen Flüssigkeit, welche noch die ganze Eisenmenge enthält, und die Lösung des gereinigten Präzipitats. In erstere Flüssigkeit wird die *m*-Zinnsäure nicht durch Kochen gefällt, und man kann die Lösung gänzlich eindampfen, ohne dass die Säure in den unlöslichen Zustand übergeht. In der zweiten Flüssigkeit aber wird die *m*-Zinnsäure durch Kochen gefällt und büsst auch beim Eindampfen ihre Löslichkeit ein. Zur weiteren Klarlegung dieses Verhaltens wurde nun das gereinigte Präzipitat oberhalb *CaO* oder *KOH* im Vakuum getrocknet und nach verschiedenen Zeiten (5 bis 22 Tagen) der Glühverlust und der Gehalt an Eisen und Salpeter-

säure quantitativ bestimmt. Es ergab sich dabei, dass der Gehalt an flüchtigen Körpern (Wasser und Salpetersäure) langsam abnimmt, und weiter, dass kein konstantes Verhältnis zwischen dem Gehalt an Eisen und Salpetersäure besteht [Zerlegung des wenig stabilen $Fe_2(NO_3)_3$]. Fortwährend nimmt dabei die Löslichkeit ab. Dass die Gegenwart von HNO_3 für die Löslichkeit unentbehrlich ist, geht daraus hervor, dass wenn man in den Lösungen die gegenwärtige Salpetersäure neutralisiert, die *m*-Zinnsäure sofort gefällt wird und nur durch Zusatz von HNO_3 wiederum in Lösung geht. Aus alledem geht hervor, dass die Löslichkeit verursacht wird und bedingt ist durch die Gegenwart von Eisen und Salpetersäure. Für die erforderliche Menge *Fe*, um eine gehörige Quantität Zinnsäure löslich zu machen, wurde ungefähr $^1/_5$ bis $^1/_6$ der Zinnmenge gefunden. Der fortwährende Verlust absorbierter Flüssigkeiten und das hartnäckige Zurückhalten von *Fe* und HNO_3 deutet nach van Leent darauf hin, dass die lösliche Modifikation der Zinnsäure zu den von van Bemmelen (Recueil des Trav. Ch. **7**, 91 und 101ff. (1888) beschriebenen sogenannten „Hydrogeln" gehört.

Schliesslich ergab sich noch, dass auch Chromi- und Aluminiumnitrat die gleiche Wirkung wie Ferrinitrat ausüben. Dagegen ergaben sich Mangan-, Nickel- und Kobaltnitrat als ganz wirkungslos, so dass augenscheinlich nur die von den Oxyden M_2O_3 abgeleiteten Nitrate die besprochene Wirkung ausüben, nicht die Nitrate, welche zu den Oxyden *MO* gehören.

Nach Ref. ist jedoch eine weitere Aufklärung dieses Verhaltens sehr erwünscht. Eine einfache Beschreibung der Thatsachen und die Zurückführung auf eine ebensowenig genügend bekannte Kategorie von Körpern will den Ref. nicht in jeder Hinsicht befriedigen. Durch die vom Verf. mitgeteilten Analysen ist die Aufklärung des Löslichkeitsverhaltens der *m*-Zinnsäure wohl gefördert, jedoch nicht endgültig erzielt. *van Laar.*

---

72. Über die gegenseitige Umwandlung der Rechtsweinsäure, Traubensäure und inaktiven Weinsäure (Meso-Weinsäure) (Recueil des Travaux Chim. **17**, 66 (1898) von A. F. Holleman. Zweck dieser Untersuchung war, die früher von Jungfleisch (Compt. rend. **75**, 439 und 1769), Dessaignes (A. **136**, 213; A. spl. **2**, 244) und Meissner (Ber. **30**, 1574) erhaltenen Resultate zu verifizieren, speziell die älteren nur qualitativen Bestimmungen durch genauere quantitative zu vervollständigen. Die von Jungfleisch benutzte Untersuchungsmethode, wobei die Säuren in geschlossenen Gefässen mit ein wenig Wasser zwischen 155° und 175° erhitzt wurden, war dazu nicht geeignet. Denn es findet gerade in diesem Temperaturintervall eine progressive Zersetzung der Säure statt, wobei der Gasdruck innerhalb der Röhren durch die gebildete Kohlensäure eine ansehnliche Höhe erreicht. Dessaignes und Meissner arbeiteten bei niedrigeren Temperaturen; ersterer kochte die Rechtsweinsäure mit *HCl* oder verdünnter Schwefelsäure während wenigstens 400 Stunden; letzterer kochte (bei 118°) während 8 Stunden 100 g der Säure mit 350 g *NaOH* und 700 g Wasser. Die von Jungfleisch erhaltenen Resultate waren, dass Rechtsweinsäure nach andauernder Erwärmung bei 175° gänzlich verschwand und sich in die beiden anderen Säuren umgewandelt hatte; dass die entgegengesetzte Umwandlung (bei 175°) nicht stattfand; und dass schliesslich die inaktive Säure (immer bei 175°) sich partiell, doch bei jeder neuen Erwärmung zu einem grösseren Betrage, in Traubensäure verwan-

delte, während umgekehrt die Traubensäure sich nur partiell in aktive Weinsäure umzuwandeln vermag. Nur zwischen 155° und 170° können grössere Mengen inaktive Säure erhalten werden. Ähnliches fanden Dessaignes und Meissner.

Die von Professor Holleman benutzte Methode war die von Dessaignes (Kochen mit *HCl*), wobei die Umwandlung der Säuren unter dem Einfluss der *H*-Ionen stattfand. Zur qualitativen Analyse der erhaltenen Säuremischungen benutzte er die mikrochemische Methode. Die Krystalle der *Ca*-Salze sind nämlich leicht zu unterscheiden. Quantitativ wurde die Traubensäure als solche bestimmt, die Rechtsweinsäure als saures Kaliumsalz, die inaktive Säure als Calciumsalz. Für die genaue Beschreibung der beiden Methoden verweise ich auf das Original (Seite 69—75), wo speziell die Trennung der drei Säuren eingehend beschrieben ist. Und jetzt die Versuchsresultate.

Rechtsweinsäure.

	Stunden	gebildete Traubensäure	Inaktive Säure	
109°	48	—	—	
„	120	—	< 1%	
120°	42	—	7	(a)
„	106	?	8·3	(a)
130°	42	Spur	12	(b)
„	42	—	5·6	
„	100	< 1%	16	(c)
„	100	< 1	11·5	(d)
140°	42	< 1	8·8	
„	100	3	16	
155°	42	6·7	18	(e)

Hierbei ist zu bemerken, dass bei (a) die benutzten Röhren schon 120 Stunden bei 109° erhitzt waren, bei (b) schon 120 Stunden bei 109° und 106 Stunden bei 120°, bei (c) gleichfalls schon bei 109° und 120°. Die Spannung der gebildeten Kohlensäure war bei (c) und (d) eine ansehnliche, bei (e) sogar sehr ansehnlich. Wie man sieht, bildet sich erst in sehr ausgeprägter Weise nur die inaktive Säure; erst bei 155° tritt die Traubensäure deutlich auf.

Traubensäure.

	Stunden	gebildete inaktive Säure	
130°	68	—	
„	100	7·7%	
140°	42	12	
„	100	19	(a)
155°	44		(b)

War bei (a) der Gasdruck schon hoch, bei (b) wurde beim Öffnen der Röhre der ganze Inhalt hinausgeworfen.

Inaktive Weinsäure.

		Gebildete Traubensäure	
130°	100	7%	
140°	42	2	
„	100	10	(a)
155°			(b)

Hier wurde bei (b), nachdem bei (a) der Druck schon eine bedeutende Höhe erreicht hatte, beim Öffnen der Röhre dieselbe in tausend Stücke zerschlagen.

Die Umwandlung zwischen Traubensäure und inaktiver Säure scheint nach dem obigen eine Gleichgewichtsreaktion

$$\text{Traubensäure} \rightleftarrows \text{Inaktive Säure}$$

zu sein, wo bei 140° die erstere Reaktion eine zweimal so grosse Geschwindigkeit als die zweite zu besitzen scheint (nach 100stündiger Erwärmung sind resp. 19% und 10% umgewandelt). Da bei 140° (nach 100 Stunden) ungefähr 3% Traubensäure und 16% inaktive Säure aus der Rechtsweinsäure gebildet sind, so enthält folglich die transformierte Menge 15·6% Traubensäure, 84·4% inaktive Säure. Doch da bei 140° (nach 100 Stunden) nur 10% Traubensäure aus der inaktiven Säure gebildet ist, sollte nicht 15·6%, sondern nur 9·1% Traubensäure in der transformierten Menge gegenwärtig sein. Prof. Holleman zieht daraus den Schluss, dass die Traubensäure auch direkt aus der Rechtsweinsäure entsteht, um so mehr, da die 9·1% eher zu hoch als zu niedrig veranschlagt sind wegen der Rückbildung von aktiver Säure aus der Traubensäure. A priori ist diese Ausnahme denn auch keineswegs unwahrscheinlich. Denken wir uns nämlich die drei Säuren stereochemisch durch folgendes Schema veranschaulicht:

Rechtsweinsäure	Traubensäure (*R*-Weinsäure + *L*-Weinsäure)		Meso-(inaktive) Weinsäure
$\begin{array}{c} \vert \\ H-C-OH \\ \vert \\ HO-C-H \\ \vert \end{array}$	$\begin{array}{c} \vert \\ H-C-OH \\ \vert \\ HO-C-H \\ \vert \end{array}$ +	$\begin{array}{c} \vert \\ HO-C-H \\ \vert \\ H-C-OH \\ \vert \end{array}$	$\begin{array}{c} \vert \\ H-C-OH \\ \vert \\ H-C-OH \\ \vert \end{array}$

so ersieht man leicht:

1. Dass die Rechtsweinsäure sich verwandeln kann: a. in inaktive Säure, entweder durch Umlagerung der oberen $H-OH$, wodurch $\frac{HO-H}{HO-H}$ entsteht; oder durch Umlagerung der unteren $HO-H$, wodurch $\frac{H-OH}{H-OH}$ entsteht; b. in Linksweinsäure, durch doppelte Umlagerung der $\frac{H-OH}{HO-H}$ in $\frac{HO-H}{H-OH}$, welche Linksweinsäure jedoch sofort mit einer gleichen Menge Rechtsweinsäure die Traubensäure bildet.

2. Dass weiter die Traubensäure sich nur in inaktive Säure umwandeln kann. Denn wie wir oben sahen, kann aus Rechtsweinsäure ausser inaktiver Säure, Linksweinsäure hervorgehen, aber gleichzeitig wird immer bei der anderen Komponente eine gleichgrosse Menge Rechtsweinsäure gebildet, so dass weder Rechtsweinsäure, noch Linksweinsäure sich einzeln bilden können.

3. Dass in letzter Linie die inaktive Säure sich nur in Traubensäure verwandeln kann, weil ja immer eine gleichgrosse Menge $\frac{H-OH}{H-OH}$ in $\frac{HO-H}{H-OH}$ als in $\frac{H-OH}{OH-H}$ übergehen wird, so dass wiederum weder Rechtsweinsäure, noch Linksweinsäure einzeln gebildet werden.

4. Die Thatsache, dass aus Rechtsweinsäure eine grössere Menge inaktiver Säure als Traubensäure gebildet wird, liegt wohl darin, dass die zur Bildung von

inaktiver Säure erforderliche Umlagerung auf zweierlei Weise vor sich gehen kann (siehe oben), während die zur Bildung von Traubensäure erforderliche Umlagerung nur auf eine Weise geschehen kann, und dazu noch einer doppelten Umlagerung bedarf.

Auch Prof. Holleman führt ähnliche theoretische Betrachtungen an, doch konnte er nicht zu einer vollständigen Erklärung der Erscheinungen gelangen, weil er übersehen zu haben scheint, dass inaktive Säure sich aus Rechtsweinsäure auf zweierlei Weise bilden kann. Es will dem Ref. vorkommen, dass man leicht auf Grund obiger Betrachtungen zu einer quantitativen Darstellung aller beobachteten Erscheinungen gelangen kann. Prof. Holleman wäre dann eine schöne Gelegenheit gegeben, seine Versuchsergebnisse mit den hergeleiteten Formeln zu vergleichen.

Schliesslich hat Prof. Holleman noch die Versuche Meissners verifiziert, indem er die Umwandlung der Rechtsweinsäure bei 118° durch Hydroxyllonen (*NaOH*) sich vollziehen liess. Dabei wurde folgendes gefunden:

Rechtsweinsäure.

Stunden	Gebildete Traubensäure	Inaktive Säure
½	12·5%	—
1	15	20 %
2	46·3	31·5
3	52	30·8
4	50	30·8
5	52	29
6	53	27
7	59	28
8	61·6	24

Nach 7 Stunden hatte eine deutliche CO_2-Entwickelung stattgefunden; bei achtstündiger Erwärmung eine ansehnliche. Da nach zwei Stunden die Rechtsweinsäure glatt verschwunden war (mikrochemisch konstatiert), so scheint bei der quantitativen Analyse durch unvollständige Fällung der Calcium-Salze ein Gewichtsdefizit entstanden zu sein (die quantitative Analyse wurde nämlich jetzt durch Präzipitierung der *Ca*-Salze (Seite 79—80) ausgeführt. Nach zweistündiger Erwärmung findet also nur noch eine Gleichgewichtsreaktion zwischen den zwei gebildeten Säuren statt, wobei sich eine immer grössere Menge Traubensäure auf Kosten der inaktiven Säure bildet.

Aus dem raschen Verschwinden der Rechtsweinsäure geht offenbar noch eine einfache Darstellungsart der beiden anderen Säuren hervor. Nach dreistündiger Erwärmung mit *NaOH* bekommt man aus 100 g Rechtsweinsäure ungefähr 50 g Traubensäure und 30 g inaktive Säure. *van Laar.*

Berichtigungen zu Band 26, Heft 1.

Seite 69,	letzte Zeile	3	v. u. / v. o.	lies „Nitrobenzylmethylnitrosohydroxylamine" anstatt Nitrobenzylmethylhydroxylamine.
„ 96,	„	6	v. u.	lies „Seite 106" anstatt Seite 723.
„ 97,	„	4	v. u.	lies „Seite 103" anstatt Seite 729.
„ 102,	„	9	v. u.	lies „Seite 98" anstatt Seite 724.
„ 107,	„	9	v. u.	lies „Seite 99" anstatt Seite 725.

Ueber galvanische Polarisation.

Von

Hans Jahn.

Die nachstehend auseinander gesetzten Messungen und Betrachtungen waren ursprünglich als Fortsetzung der vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift[1]) veröffentlichten Abhandlung über die der Batterie durch die Zersetzung gelöster Elektrolyte auferlegten Arbeitsleistungen unternommen. Der vorläufige Abschluss der in Aussicht genommenen Versuche hat sich länger verzögert, als ich ursprünglich meinte, da ich zunächst ziemlich viel Zeit und Mühe darauf verwenden musste, die Messungen mit dem grossen Eiskalorimeter genauer zu gestalten, als es bei den in der oben citierten Abhandlung mitgeteilten Versuchen der Fall war.

Nach Erreichung dieses ersten Zieles machte ich die Beobachtung, dass man für den Energieverlust, den die Batterie während der Zersetzung gelöster Elektrolyte erleidet, innerhalb ziemlich weiter Grenzen jeden Wert erhalten kann, den man haben will, je nach der stärkeren oder schwächeren Platinierung der Elektroden. Besonders die starke Platinierung, die bei Benutzung eines Bleiacetat enthaltenden Bades erhalten wird, erniedrigt die Polarisation ganz bedeutend. Ich wurde durch diesen Befund gezwungen, auch meine älteren Messungen einer erneuten Revision zu unterziehen, wodurch die Arbeit über den Rahmen einer Fortsetzung hinauswuchs und sich zu einem neuen selbständigen Ganzen entwickelte.

Der Plan der Arbeit war, durch direkte kalorimetrische Messungen zu ermitteln, wie gross das Wärmeäquivalent der von einer Batterie zu liefernden Arbeit ist, um die einer bestimmten Stromintensität entsprechende Menge eines gelösten Elektrolyten zu zersetzen.

Es war zu dem Ende zunächst eine möglichst kompendiöse Batterie zu konstruieren, die in dem grossen Eiskalorimeter untergebracht werden konnte und hinreichend starke Ströme lieferte, um die Messungen mit Aussicht auf Erfolg unternehmen zu können. Bei meinen älteren Ver-

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 399 (1895).

suchen war eine Batterie von vier Warren de la Rueschen Elementen:

$$Zn,\ ZnCl_2 aq \parallel Ag_2Cl_2,\ Ag$$

in Anwendung gekommen. Das Arbeiten mit diesen Elementen führte jedoch mancherlei Unbequemlichkeiten und Übelstände mit sich infolge der unangenehmen Eigenschaften des Zinkchlorides. Alle diese Übelstände liessen sich vollkommen vermeiden, indem man in den Elementen das Zinkchlorid durch Zinkkaliumchlorid ersetzte. Ich habe schon an einem anderen Orte[1]) alles nähere über die so modifizierten Warren de la Rueschen Elemente mitgeteilt und kann dem hinzufügen, dass sich diese Elemente auch bei den ferneren Versuchen vortrefflich bewährt haben. Die elektromotorische Kraft eines derartigen mit konzentrierter Doppelsalzlösung beschickten Elementes beträgt bei t^0:

$$(1{\cdot}0136 - 0{\cdot}000194t) \text{ Volt.}$$

Die Anordnung des Apparates war dieselbe wie bei den älteren Versuchen, so dass wegen aller Einzelheiten auf die oben citierte Abhandlung verwiesen werden kann.

Denken wir uns einen Strom von der Intensität I Amp. durch den äusseren Stromkreis geleitet, während derselbe eine mit unpolarisierbaren Elektroden versehene Zersetzungszelle enthält, so wird, wenn die Potentialdifferenz zwischen den Endpunkten dieses Stromkreises Δ Volt beträgt, nach dem Jouleschen Gesetz in demselben die Wärmemenge:

$$\alpha I \Delta t = \alpha I^2 r t \text{ cal.}$$

entwickelt, wenn α das Wärmeäquivalent eines Volt-Ampère — nach meinen Messungen 0·2362 cal. — t die in Sekunden gemessene Dauer des Stromschlusses, r den Widerstand des gesammten äusseren Stromkreises bezeichnet. Die Dauer des Stromschlusses betrug bei allen Versuchen eine Stunde. Beträgt die direkt gemessene von der Batterie während derselben Zeit an das Kalorimeter abgegebene Wärmemenge w cal. so giebt:

$$\alpha I^2 r t + w = W \text{ cal.}$$

die gesammte von der Batterie gelieferte Wärmemenge, da dieselbe keinerlei Arbeit, ausser der Überwindung des Leitungswiderstandes zu leisten hatte. Nehmen wir einen Strom von 0·01 Amp. zur willkürlichen Einheit, so beträgt die der Stromeinheit entsprechende Gesamtwärme der Batterie:

$$0{\cdot}01 \frac{\alpha I^2 r t + w}{I} = Q \text{ cal.}$$

Denken wir uns nunmehr die unpolarisierbaren Elektroden der Zersetzungszelle durch polarisierbare Elektroden aus platiniertem Platin ohne Änderung des Widerstandes des äusseren Stromkreises ersetzt.

[1]) Wied. Ann. **63**, 52 (1897).

Man kann das für die Lösungen der Schwermetallsalze sehr einfach dadurch erreichen, dass man die Platinanode der Zersetzungszelle für den ersten Versuch galvanisch mit dem betreffenden Metall überzieht und für den weiteren Versuch diesen Metallüberzug durch Auflösen in Salpetersäure entfernt.

Wird der Strom der in dem Kalorimeter befindlichen Batterie nunmehr wieder eine Stunde lang geschlossen, und beträgt die Intensität des Stromes I' Amp., so ist für die in dem äusseren Stromkreis entwickelte Joulewärme zu setzen:

$$\frac{\alpha I^2 rt \times I'^2}{I^2} = \alpha I'^2 rt \text{ cal.}$$

Ergiebt sich ferner die von der Batterie entwickelte Wärmemenge durch die kalorimetrische Messung zu w' cal., so erhalten wir für die der Stromeinheit entsprechende Gesamtwärme der Batterie:

$$0{\cdot}01 \frac{\alpha I'^2 rt + w'}{I'} = Q_1 \text{ cal.}$$

Die Differenz der so entwickelten Gesamtwärmen:

$$(Q - Q_1) \text{ cal.}$$

giebt das Wärmeäquivalent der von der Batterie bei der Zersetzung der der Stromeinheit entsprechenden Menge des Elektrolyten geleisteten Arbeit.

Eine Kontrolle für die Zuverlässigkeit der Messungen lässt sich auf die Weise gewinnen, dass man auch während des zweiten Versuches die Potentialdifferenz zwischen den Endpunkten des äusseren Stromkreises misst. Dieselbe betrage Δ' Volt. Es ist dann:

$$\Delta' = I'r + p,$$

wenn p die Polarisation in der Zersetzungszelle bezeichnet. Sind alle Messungen richtig, so muss:

$$0{\cdot}01 \frac{\alpha I' \Delta' t + w'}{I'} = Q \text{ cal.}$$

sein, d. h. gleich der Gesamtwärme, die sich bei dem ersten Versuch mit unpolarisierbaren Elektroden ergeben hatte. Diese Beziehung war in der That bei allen Versuchen sehr angenähert erfüllt.

Der Widerstand des äusseren Stromkreises war so gross gewählt, dass der Widerstand der Zersetzungszelle kaum in Betracht kam. Man konnte daher die kleinen Widerstandsänderungen der elektrolytischen Flüssigkeit infolge der Ansäuerung während der Elektrolyse ruhig vernachlässigen.

Die beiden zur Messung der Stromintensität sowie der Potentialdifferenz bestimmten Galvanometer wurden in regelmässigen Intervallen von fünf Minuten abgelesen und die — übrigens sehr wenig voneinander abweichenden Einzelwerte — mit Hilfe der Simpsonschen Regel zu einem Mittel vereint.

Elektrolyse der Schwermetallsalze.

Die eingangs erwähnte Beobachtung, dass der Wärmeverlust der polarisierenden Batterie je nach der stärkeren oder schwächeren Platinierung der Anode geringer oder grösser ausfiel, liess es notwendig erscheinen, die Messungen mit den Lösungen der Schwermetallsalze zu wiederholen.

Die angewendeten Lösungen waren von gleicher molekularer Konzentration, und zwar enthielten dieselben ein halbes Molekulargewicht des wasserfreien Salzes im Liter der Lösung. Die Zersetzungszelle bestand aus einem cylindrischen Gläschen, in dessen eingeschliffenen Glasstöpsel zwei Glasröhren eingeschmolzen waren, welche die ringförmigen Platinelektroden trugen. Die Widerstandskapazität dieser Zersetzungszelle war eine sehr geringe.

Kupfersulfat.

Die ersten Versuche wurden mit schwach platinierter Anode ausgeführt. Die Kathode war vor dem Versuch galvanisch mit Kupfer überzogen. Die Resultate dieser Versuche sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. In derselben, sowie in allen folgenden Tabellen bezeichnet:

I die in Amp. gemessene Stromintensität;
$I\Delta$ die in Volt-Amp. gemessene Stromenergie;
w die direkt gemessene, von der Batterie entwickelte Wärmemenge;
$w + \alpha I\Delta t$ die auf die Stromintensität I bezügliche Gesamtwärme;
W die auf die Stromeinheit (0·01 Amp,) bezügliche Gesamtwärme.

Die Gesamtwärme der Batterie beträgt im Mittel der sämtlichen nachstehenden Versuche: 36·34 cal.
Es ergiebt sich demnach für den Wärmeverlust der Batterie während der Elektrolyse des Salzes:

Bei 0°.

Versuch 1:	36·34	— 21·11	= 15·23 cal.
„ 2:	36·34	— 21·43	= 14·91 „
„ 3:	36·34	— 21·69	= 14·65 „
		Mittel:	14·93 cal.

Tabelle 1.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I\Delta t$	W
		Ohne Polarisation:		
0·015100	0·023297	34·42 cal.	54·23 cal.	35·92 cal.
0·016143	0·027022	36·12 „	59·10 „	36·61 „
		Polarisation bei 0°:		
0·0086277	0·022687	11·74 cal.	31·03 cal.	35·97 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 6·47 cal.		
		w = 11·74 „		
		18·21 cal.		
		für I = 0·01 Amp. = 21·11 cal.		
0·0084653	0·021882	11·91 cal.	30·52 cal.	36·05 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 6·23 cal.		
		w = 11·91 „		
		18·14 cal.		
		für I = 0·01 Amp. = 21·43 cal.		
0·0089783	0·024120	12·36 cal.	32·87 cal.	36·61 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 7·11 cal.		
		w = 12·36 „		
		19·47 cal.		
		für I = 0·01 Amp. = 21·69 cal.		
		Polarisation bei 40°.		
0·0096675	0·024665	14·63 cal.	35·60 cal.	36·82 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 8·48 cal.		
		w = 14·63 „		
		23·11		
		für I = 0·01 Amp. = 23·91 cal.		
0·0096361	0·024647	14·11 cal.	35·07 cal.	36·39 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 8·42 cal.		
		w = 14·11 „		
		22·53 cal.		
		für I = 0·01 Amp. = 23·38 cal.		

Bei 40°.

Versuch 4: 36·34 − 23·91 = 12·43 cal.
„ 5: 36·34 − 23·38 = 12·96 „
Mittel: 12·70 cal.

Die Resultate dieser Versuche stimmen mit denen der älteren Messungen[1]) sehr angenähert überein, denn es ergab sich damals für den Wärmeverlust der Batterie:

bei 0° 14·93 cal.
„ 40° 13·18 „

[1]) loc. cit. 405.

Platinierte man nun aber die Anode stärker, so ergaben sich bedeutend geringere und stark schwankende Werte für den Wärmeverlust der Batterie.

Um zu einigermassen übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, stellte es sich nach vielen zeitraubenden Versuchen als notwendig heraus, die Elektroden mit peinlicher Sorgfalt stets in derselben Weise vorzubereiten. Die Platinierung musste nach dem Auflösen des für die direkte Bestimmung der Gesamtwärme der Batterie auf der Anode niedergeschlagenen Metalles stets erneuert werden. Die Elektroden wurden dann nach gründlichem Auskochen mit destilliertem Wasser einige Stunden mittels eines schwachen Stromes in einer Lösung von Kupfersulfat polarisiert, wobei sich die Kathode gleich mit Kupfer überzog. Hierauf wurden die Elektroden noch einmal mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgelaugt und dann bei 120—130° getrocknet.

Auf diese Weise gelang es, unter einander ziemlich gut übereinstimmende Resultate zu erlangen. Ich gebe mit Absicht das gesamte Beobachtungsmaterial mit den so hergerichteten Elektroden ohne Auswahl, um ein Urteil über die erreichte Genauigkeit zu ermöglichen. Die Zahlen weichen noch immer stärker voneinander ab, als ich gewünscht hätte. Es war aber bei der ausserordentlichen Schwäche der Ströme, die notwendigerweise angewendet werden mussten, um keine zu starken Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der elektrolysierten Lösung herbeizuführen, trotz aller aufgewendeten Sorgfalt nicht möglich, die Grenzen der Versuchsfehler weiter einzuengen.

Tabelle 2.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
		Ohne Polarisation.		
0·015520	0·024583	35·18 cal.	56·08 cal.	36·14 cal.
0·015817	0·025631	35·71 „	57·51 „	36·36 „
		Polarisation bei 0°.		
0·0089122	0·022842	13·27 cal.	32·69 cal.	36·68 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 6·89 cal.		
		w = 13·27 „		
		20·16 „		
		für I = 0·01 Amp. = 22·62 „		
0·0089383	0·022966	13·40 cal.	32·93 cal.	36·84 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 6·93 cal.		
		w = 13·40 „		
		20·33 „		
		für I = 0·01 Amp. = 22·75 „		

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
		Polarisation bei 40°.		
0·0093561	0·022648	14·72 cal.	33·98 cal.	36·32 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 7·63 cal.		
		w = 14·72 „		
		22·35 „		
	für I = 0·01 Amp.	= 23·89 „		
0·0095286	0·023083	14·79 cal.	34·42 cal.	36·12 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 7·91 cal.		
		w = 14·79 „		
		22·70 „		
	für I = 0·01 Amp.	= 23·82 „		
		Zweite Versuchsreihe.		
		Ohne Polarisation.		
0·019626	0·020671	53·15 cal.	70·73 cal.	36·12 cal.
0·020106	0·022246	53·39 „	72·31 „	35·96 „
0·021243	0·022140	57·74 „	76·57 „	36·05 „
0·021797	0·022628	59·68 „	78·92 „	36·21 „
		Polarisation bei 0°.		
0·011817	0·026698	20·66 cal.	43·36 cal.	36·69 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 6·46 cal.		
		w = 20·66 „		
		27·12 „		
	für I = 0·01 Amp.	= 22·95 „		
0·014392	0·033811	23·24 cal.	51·99 cal.	36·12 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 9·60 cal.		
		w = 23·24 „		
		32·84 „		
	für I = 0·01 Amp.	= 22·82 „		
		Polarisation bei 40°.		
0·013660	0·028170	25·47 cal.	49·42 cal.	36·18 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 7·78 cal.		
		w = 25·47 „		
		33·25 „		
	für I = 0·01 Amp.	= 24·34 „		
0·013827	0·028852	25·51 cal.	49·99 cal.	36·16 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 7·74 cal.		
		w = 25·51 „		
		33·25 „		
	für I = 0·01 Amp.	= 24·05 „		

Die Gesamtwärme der Batterie beträgt im Mittel der sechs ohne Polarisation ausgeführten Bestimmungen:

36·12 cal.

Die Wärmeverluste der Batterie während der Elektrolyse ergeben sich demnach wie folgt:

Stromintensität	Wärmeverlust der Batterie
Bei 0°:	
0·0089122 Amp.	13·50 cal.
0·0089383 „	13·37 „
0·011817 „	13·17 „
0·014392 „	13·30 „
Mittel:	13·33 cal.
Bei 40°.	
0·0093561 Amp.	12·23 cal.
0·0095286 „	12·30 „
0·013660 „	11·78 „
0·013827 „	12·07 „
Mittel:	12·09 cal.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich zunächst, dass der Wärmeverlust der Batterie namentlich bei 0° erheblich geringer ausfällt, wenn die Anode stark platiniert ist. Es ergiebt sich des weiteren, dass der Wärmeverlust der Batterie bei gleichmässiger Behandlung der Elektroden sehr angenähert konstant und von der Stromintensität nahezu unabhängig ist.

Der Wärmeverlust der Batterie giebt nun das Wärmeäquivalent der Stromenergie, die der galvanischen Polarisation in der Zersetzungszelle bei geschlossenem Strom entspricht. Es ist demnach:

$$0{\cdot}01\,\alpha\; p_0\, t = 13{\cdot}33 \text{ cal.},$$
$$0{\cdot}01\,\alpha\; p_{40}\, t = 12.09 \text{ „}$$

Daraus berechnet sich:

$$p_0 = 1{\cdot}57 \text{ Volt},$$
$$p_{40} = 1{\cdot}42 \text{ „}$$

und:
$$\frac{dp}{dt} = -\,0{\cdot}0038 \text{ Volt}.$$

Für die Polarisation bei 20° ergiebt sich demnach:

$$p_{20} = 1{\cdot}49 \text{ Volt}.$$

Bei dieser Temperatur werden also der Batterie während der Zersetzung eines in Milligrammen ausgedrückten Molekulargewichtes gelösten Kupfersulfates: 67·77 cal.
entzogen. Da hiervon 56 cal. auf den chemischen Energiegewinn entfallen, so erhalten wir für die an den Elektroden der Zersetzungszelle lokalisierte Wärmetönung: + 11·77 cal.

Nun ist aber die an der Kathode der Zersetzungszelle lokalisierte Wärmetönung gleich der an dem Kontakt von Kupfer und Kupfersulfat-

lösung auftretenden Peltierwärme, die sich gemäss meinen kalorimetrischen Messungen[1]) aus der thermoelektromotorischen Kraft an diesem Kontakt mit Hilfe des bekannten Satzes von Lord Kelvin berechnen lässt. Dieselbe beträgt bei 20°: — 10·07 cal.,
so dass wir für die an der Anode der Zersetzungszelle lokalisierte Wärmetönung: + 21·84 cal.
erhalten.

Zinksulfat.

Tabelle 3.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
		Ohne Polarisation:		
0·014310	0·021020	34·61 cal.	52·48 cal.	36·68 cal.
0·014882	0·022619	35·64 „	54·87 „	36·87 „
				Mittel: 36·78 cal.
		Polarisation bei 0°:		
0·0047425	0·014728	4·89 cal.	17·41 cal.	36·71 cal.
		$\alpha I^2 r t =$ 1·96 cal.		
		w = 4·89 „		
		6·85 cal.		
		für $I =$ 0·01 Amp. = 14·44 cal.		
		Gesamtwärme der Batterie = 36·78 „		
		Wärmeverlust der Batterie = 22·34 cal.		
0·0048320	0·015042	4·98 cal.	17·77 cal.	36·78 cal.
		$\alpha I^2 r t =$ 2·04 cal.		
		w = 4·98 „		
		7·02 cal.		
		für $I =$ 0·01 Amp. = 14·53 cal.		
		Gesamtwärme der Batterie = 36·78 „		
		Wärmeverlust der Batterie = 22·25 cal.		
		Polarisation bei 40°:		
0·0056461	0·017105	6·30 cal.	20·84 cal.	36·91 cal.
		$\alpha I^2 r t =$ 2·77 cal.		
		w = 6·30 „		
		9·07 cal.		
		für $I =$ 0·01 Amp. = 16·06 cal.		
		Gesamtwärme der Batterie = 36·78 „		
		Wärmeverlust der Batterie = 20·72 „		
0·0054966	0·016510	6·04 cal.	20·08 cal.	36·53 cal.
		$\alpha I^2 r t =$ 2·62 cal.		
		w = 6·04 „		
		8·66 cal.		
		für $I =$ 0·01 Amp. = 15·76 cal.		
		Gesamtwärme der Batterie = 36·78 „		
		Wärmeverlust der Batterie = 21·02 cal.		

[1]) Diese Zeitschr. 18, 415 ff. (1895).

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
		Ohne Polarisation:		
0·018597	0·019902	51·35 cal.	68·27 cal.	36·71 cal.
0·018106	0·018570	50·15 „	65·94 „	36·42 „
0·019531	0·018699	55·26 „	71·16 „	36·43 „
0·019688	0·019045	55·77 „	71·96 „	36·55 „
				Mittel: 36·53 cal.
		Polarisation bei 0°:		
0·0061461	0·018315	6·96 cal.	15·57 cal.	36·66 cal.
		$\alpha I^2 rt =$ 1·85 cal.		
		$w =$ 6·96 „		
		8·81 cal.		
		für $I =$ 0·01 Amp. = 14·34 cal.		
		Gesamtwärme der Batterie = 36·53 „		
		Wärmeverlust der Batterie = 22·21 cal.		
0·0061089	0·018141	7·12 cal.	15·43 cal.	36·91 cal.
		$\alpha I^2 rt =$ 1·80 cal.		
		$w =$ 7·12 „		
		8·92 cal.		
		für $I =$ 0·01 Amp. = 14·67 cal.		
		Gesamtwärme der Batterie = 36·53 „		
		Wärmeverlust der Batterie = 21·86 cal.		
		Polarisation bei 40°:		
0·0072536	0·020477	9·06 cal.	26·47 cal.	36·49 cal.
		$\alpha I^2 rt =$ 2·19 cal.		
		$w =$ 9·06 „		
		11·25 cal.		
		für $I =$ 0·01 Amp. = 15·51 cal.		
		Gesamtwärme der Batterie = 36·53 „		
		Wärmeverlust der Batterie = 21·02 „		
0·0073300	0·020548	9·08 cal.	26·55 cal.	36·22 cal.
		$\alpha I^2 rt =$ 2·25 cal.		
		$w =$ 9·08 „		
		11·33 cal.		
		für $I =$ 0·01 Amp. = 15·46 cal.		
		Gesamtwärme der Batterie = 36·53 „		
		Wärmeverlust der Batterie = 21·07 cal.		
		Ohne Polarisation:		
0·019620	0·020907	53·42 cal.	71·20 cal.	36·29 cal.
0·020612	0·020271	56·98 „	74·22 „	36·01 „
				Mittel: 36·15 cal.
		Polarisation bei 0°:		
0·0061330	0·018471	6·69 cal.	22·40 cal.	36·52 cal.
		$\alpha I^2 rt =$ 1·74 cal.		
		$w =$ 6·69 „		
		8·43 cal.		
		für $I =$ 0·01 Amp. = 13·75 cal.		
		Gesamtwärme der Batterie = 36·15 „		
		Wärmeverlust der Batterie = 22·40 „		

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
0·0061239	0·018507	6·61 cal.	22·35 cal.	36·50 cal.

$\alpha I^2 rt =$ 1·73 cal.
$w =$ 6·61 „
8·34 cal.
für $I = 0{\cdot}01$ Amp. = 13·62 cal.
Gesamtwärme der Batterie = 36·15 „
Wärmeverlust der Batterie = 22·53 „

Polarisation bei 40°:

0·0072028	0·020734	8·69 cal.	26·32 cal.	36·54 cal.

$\alpha I^2 rt =$ 2·11 cal.
$w =$ 8·69 „
10·80 cal.
für $I = 0{\cdot}01$ Amp. = 14·99 cal.
Gesamtwärme der Batterie = 36·15 „
Wärmeverlust der Batterie = 21·16 „

0·0072067	0·020731	8·60 cal.	26·23 cal.	36·40 cal.

$\alpha I^2 rt =$ 2·11 cal.
$w =$ 8·60 „
10·71 cal.
für $I = 0{\cdot}01$ Amp. = 14·86 cal.
Gesamtwärme der Batterie = 36·15 „
Wärmeverlust der Batterie = 21·29 cal.

Die Resultate der in der Tabelle zusammengestellten Versuche sind:

Stromintensität	Wärmeverlust der Batterie
Bei 0°:	
0·0047425 Amp.	22·34 cal.
0·0048320 „	22·25 „
0·0061461 „	22·21 „
0·0061089 „	21·86 „
0·0061330 „	22·40 „
0·0061239 „	22·53 „
Mittel:	22·26 cal.
Bei 40°:	
0·0056461 Amp.	20·72 cal.
0·0054966 „	21·02 „
0·0072536 „	21·02 „
0·0073300 „	21·07 „
0·0072028 „	21·16 „
0·0072067 „	21·29 „
Mittel:	21·05 cal.

Auch hier hat sich eben so wenig wie bei dem Kupfersulfat eine nennenswerte Abhängigkeit des Wärmeverlustes der Batterie von der Stromintensität konstatieren lassen.

Aus den entsprechenden Wärmeverlusten der Batterie berechnen sich für 0° und für 40° die Polarisationswerte:

$$p_0 = 2{\cdot}62 \text{ Volt},$$
$$p_{40} = 2{\cdot}48 \text{ „}$$

und demgemäss: $\frac{dp}{dt} = -0{\cdot}0035$ Volt.

Für die Polarisation bei 20° erhalten wir:

$$p_{20} = 2{\cdot}55 \text{ Volt.},$$

so dass sich für den durch die Zersetzung eines Molekulargewichtes Zinksulfat bei dieser Temperatur bedingten Wärmeverlust der Batterie ergiebt: 115·98 cal.

Davon entfallen: 106·09 „

auf die chemische Energievermehrung, so dass wir für die in der Zersetzungszelle lokalisierte Wärmetönung erhalten:

$+ 9{\cdot}89$ cal.

Da gemäss dem Satz von Lord Kelvin bei 20° an der Kathode

$- 10{\cdot}17$ cal.

entwickelt werden, so ergiebt sich für die an der Anode entwickelte Wärmemenge: $+ 20{\cdot}06$ cal.

Kadmiumsulfat.

Tabelle 4.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
		Ohne Polarisation.		
0·015010	0·022961	34·73 cal.	54·25 cal.	36·15 cal.
0·015280	0·023872	35·46 „	55·76 „	36·50 „
			Mittel:	36·33 cal.
		Polarisation bei 0°.		
0·0062442	0·018378	7·00 cal.	22·63 cal.	36·24 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	3·38 cal.		
	w =	7·00 „		
		10·38 cal.		
für I = 0·01 Amp. =		16·62 cal.		
Gesamtwärme der Batterie =		36·33 „		
Wärmeverlust der Batterie =		19·71 „		
0·0062836	0·018356	6·90 cal.	22·51 cal.	35·82 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	3·42 „		
	w =	6·90 „		
		10·32 cal.		
für I = 0·01 Amp. =		16·42 „		
Gesamtwärme der Batterie =		36·33 „		
Wärmeverlust der Batterie =		19·91 „		

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I r t$	W
		Polarisation bei 40°.		
0·0065270	0·018935	7·90 cal.	24·00 cal.	36·77 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	3·70 „		
	w =	7·90 „		
		11·60 cal.		
	für I = 0·01 Amp. =	17·77 „		
	Gesamtwärme der Batterie =	36·33 „		
	Wärmeverlust der Batterie =	18·56 „		
0·0068472	0·019666	8·08 cal.	24·80 cal.	36·22 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	4·08 „		
	w =	8·08 „		
		12·16 cal.		
	für I = 0·01 Amp. =	17·76 „		
	Gesamtwärme der Batterie =	36·33 „		
	Wärmeverlust der Batterie =	18·57 „		

Die Ergebnisse der Versuche sind:

Stromintensität	Wärmeverlust der Batterie
Bei 0°:	
0·0062442 Amp.	19·71 cal.
0·0062836 „	19·91 „
Mittel:	19·81 cal.
Bei 40°:	
0·0065270 Amp.	18·56 cal.
0·0068472 „	18·57 „
Mittel:	18·57 cal.

Daraus berechnen sich die den beiden Versuchstemperaturen entsprechenden Polarisationen zu:

$$p_0 = 2{\cdot}33 \text{ Volt},$$
$$p_{40} = 2{\cdot}18 \text{ „}$$

und dementsprechend:

$$\frac{dp}{dt} = -0{\cdot}0038 \text{ Volt}.$$

Für die Polarisation bei 20° ergiebt sich:

$$p_{20} = 2{\cdot}25 \text{ Volt}.$$

Die Batterie erleidet also bei dieser Temperatur während der Zersetzung eines Molekulargewichtes Kadmiumsulfat den Wärmeverlust:

102·34 cal.

Davon entfallen auf die chemische Arbeit:

89·88 cal.,

so dass wir für die in der Zersetzungszelle lokalisierte Wärmetönung den Wert erhalten: + 12·46 cal.

Nun beträgt aber die an der Kathode lokalisierte Wärmetönung:

$$-8{\cdot}77 \text{ cal.}$$

Es ergiebt sich demnach für die an der Anode lokalisierte Wärmetönung der Wert: $+21{\cdot}13$ cal.

Kupfernitrat.

Tabelle 5.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
		Ohne Polarisation.		
0·015440	0·024353	35·30 cal.	56·01 cal.	36·28 cal.
0·015448	0·024375	35·21 „	55·94 „	36·21 „
			Mittel:	36·25 cal.
		Polarisation bei 0°.		
0·0090100	0·022808	13·44 cal.	32·84 cal.	36·45 cal.
		$\alpha I^2 r t =$ 7·05 „		
		$w =$ 13·44 „		
		20·49 cal.		
	für $I =$ 0·01 Amp. =	22·74 „		
	Gesamtwärme der Batterie =	36·25 „		
	Wärmeverlust der Batterie =	13·51 „		
0·0090978	0·023021	13·55 cal.	33·13 cal.	36·42 cal.
		$\alpha I^2 r t =$ 7·19 „		
		$w =$ 13·55 „		
		20·74 cal.		
	für $I =$ 0·01 Amp. =	22·80 „		
	Gesamtwärme der Batterie =	36·25 „		
	Wärmeverlust der Batterie =	13·45 „		
		Polarisation bei 40°.		
0·0097971	0·023831	15·36 cal.	35·62 cal.	36·36 cal.
		$\alpha I^2 r t =$ 8·34 „		
		$w =$ 15·36 „		
		23·70 cal.		
	für $I =$ 0·01 Amp. =	24·19 „		
	Gesamtwärme der Batterie =	36·25 „		
	Wärmeverlust der Batterie =	12·06 „		
0·0097980	0·023848	15·17 cal.	35·45 cal.	36·18 cal.
		$\alpha I^2 r t =$ 8·34 „		
		$w =$ 15·17 „		
		23·51 cal.		
	für $I =$ 0·01 Amp. =	24·00 „		
	Gesamtwärme der Batterie =	36·25 „		
	Wärmeverlust der Batterie =	12·25 „		
		Ohne Polarisation.		
0·021965	0·024076	58·85 cal.	79·32 cal.	36·11 cal.
0·018574	0·017078	52·89 „	67·41 „	36·29 „
0·023850	0·026130	64·12 „	86·34 „	36·20 „
0·024781	0·028436	65·28 „	89·46 „	36·10 „
			Mittel:	36·18 cal.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
		Polarisation bei 0°.		
0·013255	0·029236	23·26 cal.	48·12 cal.	36·30 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	7·46 „		
	w =	23·26 „		
		30·72 cal.		
für I = 0·01 Amp. =		23·13 „		
Gesamtwärme der Batterie =		36·18 „		
Wärmeverlust der Batterie =		13·05 „		
0·013678	0·030392	23·46 cal.	49·30 cal.	36·04 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	7·96 „		
	w =	23·46 „		
		31·42 cal.		
für I = 0·01 Amp. =		22·97 „		
Gesamtwärme der Batterie =		36·18 „		
Wärmeverlust der Batterie =		13·21 „		
0·010860	0·023126	19·94 cal.	39·61 cal.	36·47 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	4·98 „		
	w =	19·94 „		
		24·92 cal.		
für I = 0·01 Amp. =		22·94 „		
Gesamtwärme der Batterie =		36·18 „		
Wärmeverlust der Batterie =		13·24 „		
		Polarisation bei 40°.		
0·015287	0·032592	27·61 cal.	55·32 cal.	36·19 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	9·13 „		
	w =	27·61 „		
		36·74 cal.		
für I = 0·01 Amp. =		24·03 „		
Gesamtwärme der Batterie =		36·18 „		
Wärmeverlust der Batterie =		12·15 „		
0·015867	0·034242	28·48 cal.	57·60 cal.	36·30 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	9·91 „		
	w =	28·48 „		
	=	38·39 cal.		
für I = 0·01 Amp. =		24·20 „		
Gesamtwärme der Batterie =		36·18 „		
Wärmeverlust der Batterie =		11·98 „		

Die Resultate der tabellierten Versuche sind:

Bei 0°.

Stromintensität	Wärmeverlust der Batterie
0·0090100 Amp.	13·55 cal.
0·0090978 „	13·45 „
0·013255 „	13·05 „
0·013678 „	13·21 „
0·010860 „	13·24 „
Mittel:	13·30 cal.

Bei 40°.

Stromintensität	Wärmeverlust der Batterie
0·0097971 Amp.	12·06 cal.
0·0097980 „	12·25 „
0·015287 „	12·15 „
0·015867 „	11·98 „
	Mittel: 12·11 cal.

Auch hier war kein Einfluss der Stromintensität auf den Wärmeverlust der Batterie zu konstatieren.

Für die den Temperaturen 0° und 40° entsprechenden Polarisationen berechnen sich die Werte: $p_0 = 1{\cdot}56$ Volt

$p_{40} = 1{\cdot}42$ „

und demgemäss:

$$\frac{dp}{dt} = -0{\cdot}0035 \text{ Volt.}$$

Die Polarisation bei 20° beträgt:

1·49 Volt,

und durch die Zersetzung eines Molekulargewichtes Kupfernitrat bei dieser Temperatur erleidet die Batterie einen Wärmeverlust von:

67·77 cal.

Da der chemischen Arbeitsleistung ein Wärmeverlust von:

52·41 cal.

entspricht, so erhalten wir für die in der Zersetzungszelle lokalisierte Wärmetönung: 15·36 cal.

Die an der Kathode lokalisierte Wärmetönung beträgt:

— 10·07 cal.,

so dass sich für die an der Anode lokalisierte Wärmetönung der Wert:

+ 25·43 cal.

ergiebt.

Bleinitrat und Silbernitrat.

Für diese beiden Salze lässt sich die Polarisation wegen der Superoxydbildung an der Anode nicht direkt ermitteln. Man muss daher einen Umweg nehmen.

Ich habe schon wiederholt darauf hingewiesen[1]), dass aus thermodynamischen Gründen die Differenz der Polarisationen zweier dasselbe Anion enthaltenden Salze gleich der elektromotorischen Kraft der aus den betreffenden Metallen und Lösungen zusammengestellten konstanten Elemente sein muss. Das trifft auch für die obigen Polarisationswerte mit grosser Annäherung zu.

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. **16**, 52 (1895).

Wir erhielten bei 0°:

$p_{ZnSO_4} = 2{\cdot}62$ Volt $\qquad p_{CdSO_4} = 2{\cdot}33$ Volt
$p_{CuSO_4} = 1{\cdot}57$ „ $\qquad p_{CuSO_4} = 1{\cdot}57$ „
$\Delta = 1{\cdot}05$ Volt $\qquad \Delta = 0{\cdot}76$ Volt

und bei 40°:

$p_{ZnSO_4} = 2{\cdot}48$ Volt $\qquad p_{CdSO_4} = 2{\cdot}18$ Volt
$p_{CuSO_4} = 1{\cdot}42$ „ $\qquad p_{CuSO_4} = 1{\cdot}42$ „
$\Delta = 1{\cdot}06$ „ Volt $\qquad \Delta = 0{\cdot}76$ Volt

während F. Braun für die von der Temperatur nahezu unabhängige elektromotorische Kraft der entsprechenden Elemente fand:

$$Zn,\ ZnSO_4 aq \parallel CuSO_4 aq,\ Cu = 1{\cdot}10 \text{ Volt},$$
$$Cd,\ CdSO_4 aq \parallel CuSO_4 aq,\ Cu = 0{\cdot}75 \text{ „}$$

Es ergeben nun meine Messungen[1]) für die elektromotorische Kraft des Elementes:

$$Cu,\ Cu(NO_3)_2 aq \parallel Ag_2(NO_3)_2 aq,\ Ag_2,$$

bei 0°: $E_0 = 0{\cdot}46$ Volt,
bei 40°: $E_{40} = 0{\cdot}43$ „

Da: $p_{Cu(NO_3)_2} - p_{AgNO_3} = E$.

sein muss, so ergiebt sich für Silbernitrat:

$p_0 = 1{\cdot}10$ Volt,
$p_{40} = 0{\cdot}99$ „

und: $\dfrac{dp}{dt} = -0{\cdot}0028$ Volt.

Die Polarisation bei 20° beträgt demnach für Silbernitrat:

$$p_{20} = 1{\cdot}04 \text{ Volt},$$

und die Batterie erleidet bei dieser Temperatur während der Zersetzung eines doppelten Molekulargewichtes Silbernitrat den Wärmeverlust:

47·30 cal.

Da der chemischen Arbeit ein Wärmeverbrauch von

16·78 cal.

entspricht, so erhalten wir für die in der Zersetzungszelle lokalisierte Wärmetönung: 30·52 cal.

An der Kathode sind bei dieser Temperatur gemäss dem Satz von Lord Kelvin + 2·35 cal.

lokalisiert, es bleiben demnach für die an der Anode lokalisierte Wärmetönung: + 28·17 cal.

übrig.

[1]) Diese Zeitschr. 18, 413—415 (1895).

Für das Element:

$$Pb,\ Pb(NO_3)_2aq \parallel Ag_2(NO_3)_2aq,\ Ag$$

ergab sich die elektromotorische Kraft:

0·93 Volt bei 0°,
0·90 „ bei 40°.

Demnach erhalten wir unter Benutzung der obigen Polarisationswerte in einer Silbernitratlösung für die Polarisation in einer Bleinitratlösung:

$$p_0 = 2{\cdot}03 \text{ Volt},$$
$$p_{40} = 1{\cdot}89 \text{ „}$$

und:

$$\frac{dp}{dt} = -0{\cdot}0035 \text{ Volt}.$$

Die Polarisation bei 20° beträgt:

$$p_{20} = 1{\cdot}96 \text{ Volt},$$

und der Wärmeverlust der Batterie während der Zersetzung eines Molekulargewichtes Bleinitrat bei dieser Temperatur ergiebt sich zu:

89·15 cal.

Davon entfallen auf die chemische Arbeit:

68·07 cal.

Die in der Zersetzungszelle lokalisierte Wärmemenge beträgt demnach: 21·08 cal.

Da sich die an der Kathode lokalisierte Wärmetönung gemäss dem Kelvinschen Satz zu: — 2·43 cal.
berechnet, so erhalten wir für die an der Anode entwickelte Wärmemenge: + 23·51 cal.

In der nachfolgenden Tabelle sind verzeichnet unter:

p_0 die Polarisation bei 0°,
p_{40} „ „ „ 40°,
$\frac{dp}{dt}$ der Temperaturkoëffizient der Polarisation,
W der Wärmeverlust der Batterie während der Zersetzung eines Molekulargewichtes der Salze bei 20°,
W_k die an der Kathode, W_a „ „ „ Anode } lokalisierte Warmetönung bei 20°.

Salze	p_0	p_{40}	$\frac{dp}{dt}$	W	w_k	w_a
$CuSO_4$	1·57 Volt	1·42 Volt	−0·0038 Volt	67·77 cal.	−10·07 cal.	+21·84 cal.
$ZnSO_4$	2·62	2·48	−0·0035	115·98	−10·17	+20·06
$CdSO_4$	2·33	2·18	−0·0038	102·34	− 8·77	+21·13
$Cu(NO_3)_2$	1·56	1·42	−0·0035	67·77	−10·07	+25·43
$Pb(NO_3)_2$	2·03	1·89	−0·0035	89·15	− 2·43	+23·51
$Ag_2(NO_3)_2$	1·10	0·99	−0·0028	47·30	+ 2·35	+28·17

Der Temperaturkoëffizient der Polarisation ist für die Salze des Kupfer, Zink, Kadmium und Blei identisch, Silbernitrat hat einen etwas kleineren Temperaturkoëffizienten der Polarisation, was zu erwarten war.

Die an der Anode lokalisierten Wärmetönungen differieren, wenn wir von dem Silbernitrat absehen, auch nur innerhalb enger Grenzen. Ich halte es für wahrscheinlich, dass bei vollkommen scharfen Bestimmungen der Polarisation die unter W_a verzeichneten Wärmetönungen gleich gross ausgefallen wären.

Ich habe schon in einer mit meinem Freunde O. Schönrock veröffentlichten Arbeit[1]) gezeigt, wie sich die für alle derartigen Betrachtungen so überaus bequemen Formeln von Planck für die thermodynamische Beschreibung der Polarisationserscheinungen verwerten lassen. Den Grundgedanken meiner damaligen Betrachtungen, dass nämlich die Polarisation an jeder der beiden Elektroden gegeben wird durch die Änderung der freien Energie, die der an der betreffenden Elektrode ablaufende chemische Prozess bedingt, glaube ich auch heute noch aufrecht erhalten zu können. Dagegen sind die damals aufgestellten sehr ungefügen Formeln leicht in eine übersichtlichere Form zu bringen, und in einigen Punkten auch zu modifizieren.

In der Lösung eines Schwermetallsalzes wird die kathodische Polarisation gegeben sein durch die Änderung der freien Energie, die durch den Übergang der der Elektrizitätsmenge 1 entsprechenden Metallmenge aus dem Zustand gelöster Ionen in den Zustand elektrisch neutralen Metalles bedingt wird. Bezeichnen wir die dabei eintretende Änderung der Gesamtenergie mit δU_k, bezeichnet ferner:

C_k die Konzentration der Metallionen in der die Kathode bespülenden Lösung,

σ_k die Entropie eines in der Lösung befindlichen Metalliones,

s_m die Entropie eines elektrisch neutralen Metallatomes,

T die absolute Temperatur,

R die bekannte Gaskonstante,

δn die der Elektrizitätsmenge 1 entsprechende Anzahl von Metallionen,

so wird unter der Voraussetzung, dass die Kathode mit einer genügenden Metallmenge überzogen ist, um sie mit einer Elektrode aus dem betreffenden Metall identifizieren zu können, die kathodische Polarisation nach den bekannten Formeln von Planck gegeben sein durch den Ausdruck: $\pi_k = \delta U_k - T s_m \, \delta n + T(\sigma_k - R \log. C_k) \, \delta n.$

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 45 (1895).

Die Summe: $\delta U_k - T(s_m - \sigma_k)\,\delta n$
ist von der Konzentration der Ionen unabhängig und hängt von dem Druck und der Temperatur ab, so wie von der chemischen Beschaffenheit des Lösungsmittels, der gelösten Ionen und des auf der Kathode abgeschiedenen Metalles. Greifen wir also alle von der Konzentration unabhängigen Glieder unter der Bezeichnung A zusammen, so wird:

$$\pi_k = A - RT \log C_k\,\delta n.$$

Bezeichnen wir nun die der Polarisation 0 entsprechende Konzentration der Kationen mit C_0, so wird:

$$0 = A - RT \log C_0\,\delta n,$$

und durch Subtraktion dieser beiden Gleichungen erhalten wir:

$$\pi_k = RT \log \frac{C_0}{C_k}\,\delta n.$$

Beträgt die einer Valenzstelle eines Kation entsprechende elektrostatische Ladung $+\varepsilon$ und die Wertigkeit des betreffenden Kation n, so ist:

$$\delta n = \frac{1}{\varepsilon n},$$

so dass unsere Formel für die kathodische Polarisation übergeht in:

$$\pi_k = \frac{RT}{n\varepsilon} \log \frac{C_0}{C_k}.$$

Das ist die bekannte Formel von Nernst, die durch die schönen Versuche von Le Blanc für die kathodische Polarisation in den Lösungen von Schwermetallsalzen verifiziert worden ist.

An der Anode komplizieren sich die Vorgänge bei der Elektrolyse der Salze der Sauerstoffsäuren, und es wird bekanntlich noch heute darüber gestritten, ob die beiden an der Anode auftretenden Zersetzungsprodukte, Säure und Sauerstoff, der direkten Spaltung des Wassers durch die zu der Anode geführten Anionen ihre Entstehung verdanken, oder ob sich die Anionen erst durch Umladung an der Anode in elektrisch neutrale Atomkomplexe verwandeln, die dann durch die Einwirkung des Wassers in Säure und Sauerstoff übergeführt werden.

Für die thermodynamische Beschreibung der Vorgänge ist es ohne Belang, zu welcher dieser beiden Auffassungen man hinneigt; es genügt, die Thatsache zu berücksichtigen, dass für jedes Äquivalent an der Kathode abgeschiedenen Metalles unter Zersetzung einer halben Molekel Wasser ein Wasserstoffion in die Lösung geschafft wird, und ein Viertel einer Sauerstoffmolekel durch die Anode zunächst okkludiert wird. Bezeichnen wir demnach die durch den anodischen Prozess bedingte Änderung der Gesamtenergie mit δU_a, ferner mit:

C_H die Konzentration der Wasserstoffionen in der die Anode bespülenden Lösung,
c_{O_2} die Konzentration des elektrisch neutralen Sauerstoffes in der Anode,
C_{H_2O} die Konzentration des Wassers in der Lösung,
σ_H die Entropie eines in Wasser gelösten Wasserstoffiones,
s_{O_2} die Entropie einer von Platin okkludierten Sauerstoffmolekel,
σ_{H_2O} die Entropie einer Wassermolekel,
so wird:

$$\pi_a = \delta U_a - T(\sigma_H - R\log C_H)\delta n - \frac{T}{4}(s_{O_2} - R\log c_{O_2})\delta n$$

$$+ \frac{T}{2}(\sigma_{H_2O} - R\log C_{H_2O})\delta n$$

sein. Greifen wir wieder alle von der Konzentration unabhängigen und nur von dem Druck und der Temperatur abhängigen Glieder unter der Bezeichnung B zusammen, und setzen wir die Konzentration des Wassers gleich 1, was für verdünnte Lösungen, auf welche unsere Formeln allein anwendbar sind, gestattet ist, so wird:

$$\pi_a = B + RT\log C_H c_{O_2}^{1/4}\delta n.$$

Es wird sich nun aber nach dem Eintritt der ersten Spuren des Sauerstoffes in die Anode ein Teilungsgleichgewicht des in Wasser und Platin löslichen Sauerstoffes zwischen den beiden in einander unlöslichen Lösungsmitteln herstellen. Bezeichnen wir mit:

C_{O_2} die Konzentration des Sauerstoffes in der wässerigen Lösung;
c_{O_2} die Konzentration des Sauerstoffes im Platin;
Φ_{O_2} die Plancksche Funktion für eine in Wasser gelöste Sauerstoff-
φ_{O_2} dieselbe Funktion für eine in Platin gelöste Sauerstoffmolekel,
so ist die Bedingung für das Teilungsgleichgewicht:

$$\log\frac{C_{O_2}}{c_{O_2}} = \frac{\Phi_{O_2} - \varphi_{O_2}}{R}.$$

Die rechte Seite hängt ab von der Temperatur, dem Druck, sowie der chemischen Natur des Gelösten und des Lösungsmittels. Es ist aber:

$$\Phi_{O_2} = \sigma_{O_2} - \frac{U_{O_2} + pV_{O_2}}{T},$$

$$\varphi_{O_2} = s_{O_2} - \frac{u_{O_2} + pv_{O_2}}{T},$$

wenn p den Druck, U, bezw. u, so wie V, bezw. v den Energieinhalt, bezw. das Volum, σ, bezw. s die entsprechenden Entropien einer in

Wasser, bezw. in Platin gelösten Sauerstoffmolekel bezeichnen. Wir erhalten daher:

$$T(\Phi_{O_2} - \varphi_{O_2}) = T(\sigma_{O_2} - s_{O_2}) - [U_{O_2} - u_{O_2} + p(V_{O_2} - v_{O_2})]$$

oder da gemäss der Gleichgewichtsbedingung:

$$T(\Phi_{O_2} - \varphi_{O_2}) = RT \log \frac{C_{O_2}}{c_{O_2}}$$

ist, so ergiebt sich:

$$[U_0 - u_0 + p(V_0 - v_0)] - T\sigma_{O_2} - s_{O_2} - R \log C_{O_2} + R \log c_{O_2} = 0.$$

Der in den eckigen Klammern enthaltene Ausdruck giebt die Änderung der Gesamtenergie bei dem Übergang einer in Platin gelösten Sauerstoffmolekel in die wässerige Lösung, während:

$$\delta S = \sigma_{O_2} - s_{O_2} - R \log C_{O_2} + R \log c_{O_2}.$$

die demselben Prozess entsprechende Änderung der Entropie darstellt. Es ist demnach:

$$\delta U - T\delta S = 0,$$

d. h. dem Übertritt des elektrisch neutralen Sauerstoffes aus dem Platin in das Wasser entspricht keine Änderung der freien Energie, es kann also auch dieser Übergang keine Änderung der Polarisation bedingen.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, hervorzuheben, dass die obige thermodynamische Betrachtung nur auf elektrisch neutrale Körper verwendbar ist. So wie es sich um die Verteilung von Ionen handelt, reicht die obige Betrachtung nicht aus. Es kommt im letzteren Falle überhaupt zu keinem Teilungsgleichgewicht, da sich die ersten Spuren der aus dem einen Lösungsmittel in das andere übergetretenen Ionen dem weiteren Eindringen von Ionen derselben Art durch ihre elektrostatischen Ladungen widersetzen.

Aus den obigen Betrachtungen geht also hervor, dass die anodische Polarisation gegeben ist durch den Ausdruck:

$$\pi_a = B + RT \log C_R c_{O_2}^{1/4} \delta n.$$

Dieselbe steigt also mit wachsender Konzentration der Sauerstoffmolekeln in der Anode und ist um so grösser, je grösser die Konzentration der Wasserstoffionen in der die Anode bespülenden Lösung ist. Dieselbe ist aber ganz unabhängig von der Konzentration der elektrisch neutralen Sauerstoffmolekeln in der flüssigen Lösung. Im letzteren Punkte sind also meine früheren Formeln zu modifizieren.

Nun ist zu beachten, dass die Konzentration des Sauerstoffes in der Anode nicht unbegrenzt wachsen kann, sondern ein von der Temperatur und dem Druck abhängiges Maximum erreichen muss, je nachdem die Elektrode oder die die Elektrode bespülende Flüssigkeit mit Sauer-

stoff gesättigt ist. Denn ist erst einmal für eines der beiden ineinander unlöslichen Lösungsmittel der Sättigungspunkt erreicht, so kann auch die Konzentration des Sauerstoffes in dem anderen Lösungsmittel nicht weiter steigen, da ja das Verhältnis der beiden Konzentrationen konstant bleiben muss, so lange sich die Temperatur und der Druck nicht ändern. Bei dem ausserordentlich geringen Okklusionsvermögen des Platins für Sauerstoff ist anzunehmen, dass die der Sättigung entsprechende Konzentration für die Elektrode früher erreicht wird wie für die wässerige Lösung, die demnach nie zur Sättigung mit Sauerstoff kommen würde. Aber selbst aus dieser ungesättigten Lösung wird Sauerstoff entweichen, so wie die Elektrode keinen weiteren Sauerstoff aufzunehmen vermag, da dann auch die Konzentration des Sauerstoffes in der wässerigen Lösung keiner weiteren Steigerung fähig ist.

Aus der Abhängigkeit der anodischen Polarisation von der Konzentration der Wasserstoffionen in der die Anode bespülenden Flüssigkeit können wir schliessen, dass für die Salze starker, also nahezu in gleichem Masse dissociierter Säuren die anodische Polarisation denselben Wert haben wird. Das trifft auch in der That mit grosser Annäheruug zu. Die Polarisation bei 20° beträgt nach den oben mitgeteilten Daten für:

Kupfersulfat	1·49 Volt
Zinksulfat	2·55
Kadmiumsulfat	2·25
Kupfernitrat	1·49
Bleinitrat	1·96
Silbernitrat	1·04

Setzt man nun für die kathodischen Polarisationen die von Neumann erhaltenen Werte ein, so ergeben sich für die anodischen Polarisationen in den verschiedenen Salzlösungen die nachfolgenden Werte:

Kupfersulfat	1·49 — (— 0·59)	= 2·08 Volt
Zinksulfat	2·55 — 0·52	= 2·03
Kadmiumsulfat	2·25 — 0·16	= 2·09
Kupfernitrat	1·49 — (— 0·59)	= 2·08
Bleinitrat	1·96 — (— 0·08)	= 2·04
Silbernitrat	1·04 — (— 1·06)	= 2·10

Nun sind ja, wie von sehr berufener Seite hervorgehoben worden ist, die Werte für die kathodischen Polarisationen noch einigermassen unsicher. Diese Unsicherheit wird aber dank den Bemühungen von Ostwald und seinen Schülern kaum mehr als einige Hundertstel Volt betragen, so dass man bis auf weiteres die Zahlen unbedenklich benutzen kann.

Für die Salze schwacher Säuren wird die anodische Polarisation wegen der kleineren Konzentration der Wasserstoffionen in der die Anode bespülenden Flüssigkeit kleiner ausfallen müssen, während die kathodische Polarisation in verdünnten Lösungen von der Zusammensetzung des Anion unabhängig ist. Auch dieser Schluss steht mit der Erfahrung im Einklang.

Polarisation in verdünnten Lösungen von Sauerstoffsäuren.

Die thermodynamischen Betrachtungen, die wir soeben für die Schwermetallsalze angestellt haben, lassen sich mutatis mutandis auf die Polarisation in den Lösungen verdünnter Säuren übertragen.

An der Kathode treten Wasserstoffionen aus der Lösung heraus, um sich als neutrale Wasserstoffmolekeln in der Elektrode zu lösen. Es wird demnach, da jedes Wasserstoffion eine halbe Wasserstoffmolekel liefert, nach unseren früheren Auseinandersetzungen die kathodische Polarisation durch die Formel gegeben sein:

$$\pi_k = \delta U_k - \frac{T}{2}(s_{H_2} - R \log c_{H_2})\,\delta n + T(\sigma_H - R \log C_H)\,\delta n.$$

Greifen wir wieder alle von der Konzentration unabhängigen Grössen unter der Bezeichnung A zusammen, und beachten wir, dass:

$$\delta n = \frac{1}{\varepsilon}$$

zu setzen ist, so ergiebt sich:

$$\pi_k = A + \frac{RT}{\varepsilon} \log \frac{c_{H_2}^{1/2}}{C_H}.$$

Es wird sich wieder ein Teilungsgleichgewicht für den elektrisch neutralen Wasserstoff zwischen dem Platin und dem Wasser herstellen. Da aber die Herstellung dieses Gleichgewichtes aus den oben erörterten Gründen keine Änderung der freien Energie bedingt, also auch für die Polarisation ohne Belang ist, so giebt die obige Formel den vollständigen Ausdruck für die kathodische Polarisation. Dieselbe wird also bei konstanter Temperatur und konstantem Druck steigen mit zunehmender Konzentration des Wasserstoffes in der Kathode und abnehmender Konzentration der Wasserstoffionen in der flüssigen die Kathode bespülenden Lösung. Für die anodische Polarisation in den verdünnten Lösungen von Sauerstoffsäuren können wir ohne weiteres setzen:

$$\pi_a = B + \frac{RT}{\varepsilon} \log c_{O_2}^{1/4} C'_H,$$

wenn wir mit C'_H die Konzentration der Wasserstoffionen in der die Anode bespülenden Lösung bezeichnen. Für die gesamte Polarisation erhalten wir demnach:

$$\pi = \pi_k + \pi_a = C + \frac{RT}{\varepsilon} \log \frac{c_{H_2}^{1/2} c_{O_2}^{1/4} C'_H}{C_H}.$$

So lange nun der Elektrolyt von sehr schwachen Strömen durchflossen wird, können wir sehr angenähert:

$$C'_H = C_H$$

setzen, so dass wir erhalten:

$$\pi = C + \frac{RT}{\varepsilon} \log c_H^{1/2} c_{O_2}^{1/4}.$$

Die Polarisation ist dann also einfach gleich der Differenz der freien Energie des Wassers und seiner in Platin gelösten gasförmigen Zersetzungsprodukte. Die Polarisation ist des weiteren unabhängig sowohl von der Konzentration als von dem Dissociationsgrade der elektrolysierten Säure. Das hat ja Le Blanc auch in der That gefunden.

Für die Polarisation durch stärkere Ströme ist es jedoch nicht unmittelbar gestattet: $C'_H = C_H$

zu setzen, denn es tritt eine Konvektion der Wasserstoffionen in der Schicht zwischen den beiden Elektroden ein, wodurch die Konzentration derselben an der Anode grösser wird als an der Kathode. Man kann sich durch eine einfache Betrachtung darüber Aufklärung verschaffen, in welchem Zusammenhange der Konzentrationsunterschied der Wasserstoffionen an den beiden Elektroden mit der Intensität des polarisierenden Stromes und der Konzentration der Wasserstoffionen in der Säure vor der Elektrolyse steht.

Denken wir uns ein cylindrisches Gefäss, dessen Grundflächen durch die Elektroden gebildet sein mögen.

Die Axe des Gefässes sei der x-Axe parallel, und zwar möge die Richtung der positiven x mit der Stromrichtung zusammenfallen. Die Anode befinde sich in dem Nullpunkt der x-Axe, der Kathode entspreche der Wert $x = l$.

Da durch den Vorgang an der Anode genau so viele Wasserstoffionen in die Lösung hineingeschafft werden, als durch den kathodischen Vorgang aus der Lösung entfernt werden, so wird sich für jede Intensität des polarisierenden Stromes ein stationärer Zustand herstellen, und zwar ist derselbe erreicht, wenn während der Zeiteinheit an der Anode ebensoviele Wasserstoffionen in die Lösung eintreten, als durch Diffusion infolge des Konzentrationsgefälles und durch den Stromtrieb

Wasserstoffionen entfernt werden. Die Anionen werden nach Herstellung des stationären Zustandes ruhen.

Es bezeichne:

C die Konzentration der Wasserstoffionen in dem Querschnitt $x = x$;
u die Beweglichkeit der Wasserstoffionen;
R die Gaskonstante;
T die absolute Temperatur;

so werden durch das Konzentrationsgefälle während der Zeiteinheit:

$$-uRT\frac{dC}{dx}$$

Wasserstoffionen durch die Einheit des Querschnittes getrieben. Bezeichnet ferner:

φ das Potential der gesamten freien Elektrizität;
ε die elektrostatische Ladung eines Wasserstoffions;

so beträgt die Anzahl der durch den Stromtrieb während der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes getriebenen Wasserstoffionen:

$$-u\varepsilon C\frac{d\varphi}{dx}.$$

Es werden also insgesamt:

$$-u\left(RT\frac{dC}{dx}+\varepsilon C\frac{d\varphi}{dx}\right)=N$$

Wasserstoffionen während der Zeiteinheit die Einheit des Querschnittes passieren. Das negative Vorzeichen ist nötig, da die Wasserstoffionen in der Richtung der abnehmenden Konzentration und des abnehmenden Potentiales getrieben werden. Die Anzahl N muss nun im stationären Zustande gleich sein der durch den Strom in die Lösung geschafften Anzahl von Wasserstoffionen. Bezeichnen wir also mit:

I die Stromintensität;
p die Anzahl der während der Zeiteinheit durch die Stromeinheit in die Lösung geschafften Wasserstoffionen:
q den Querschnitt der Elektroden und der Flüssigkeitsschicht;

so erhalten wir:

$$-u\left(RT\frac{dC}{dx}+\varepsilon C\frac{d\varphi}{dx}\right)=\frac{pI}{q}$$

oder:

$$\frac{dC}{dx}+\frac{\varepsilon}{RT}\frac{d\varphi}{dx}=-\alpha I,$$

wenn wir:

$$\alpha=\frac{p}{quRT}$$

setzen. α ist als eine Konstante zu behandeln.

Da die Anionen nach Herstellung des stationären Zustandes ruhen, und ferner in jedem Querschnitt der elektrolysierten Flüssigkeit die Anionen dieselbe Konzentration haben müssen wie die Kationen, so erhalten wir für die Anionen die Differentialgleichung:

$$\frac{dC}{dx} - \frac{\varepsilon}{RT}\frac{d\varphi}{dx} = 0.$$

Durch Addition dieser beiden Differentialgleichungen ergiebt sich:

$$\frac{dC}{dx} = -\frac{\alpha I}{2}$$

woraus durch Integration folgt:

$$C = C_a - \frac{\alpha I x}{2},$$

da für $x = 0$ die Konzentration C gleich C_a, d. h. gleich der Konzentration der Wasserstoffionen an der Anode ist.

Daraus ergiebt sich für die Konzentration der Wasserstoffionen an der Kathode ($x = l$):

$$C_k = C_a - \frac{\alpha I l}{2}.$$

Da die Gesamtkonzentration der Wasserstoffionen durch die Elektrolyse in der verdünnten Säure nicht geändert wird, so muss:

$$C_0 = \frac{1}{l}\int_0^l C dx = C_a - \frac{\alpha I l}{4}$$

sein, wenn C_0 die Konzentration der Wasserstoffionen in der ursprünglichen Säurelösung bezeichnet. Wir erhalten demnach:

$$\frac{C_a}{C_k} = \frac{C_H'}{C_H} = \frac{4C_0 + \alpha I l}{4C_0 - \alpha I l}.$$

Führen wir die Division aus, und vernachlässigen wir in erster Annäherung alle in Bezug auf I quadratischen Glieder, so wird:

$$\frac{C_H'}{C_H} = 1 + \frac{\alpha I l}{2C_0}.$$

Das Verhältnis der Konzentrationen der Wasserstoffionen an den Elektroden wird also um so mehr von 1 differieren, so stärker der polarisierende Strom, und je geringer die Konzentration der Wasserstoffionen in der ursprünglichen Säurelösung ist.

Wie eine Überschlagsrechnung zeigt, wird der Einfluss der durch Konvektion erzeugten Konzentrationsunterschiede der Wasserstoffionen an den beiden Elektroden untergeordneter Natur sein, um so mehr als

ja auch die Gasentwickelung an den Elektroden eine stetige Mischung der Flüssigkeitsschichten herbeiführt. Wir können also für die späteren Betrachtungen ohne wesentlichen Fehler:

$$C'_H = C_H$$

setzen.

Nun habe ich schon in Gemeinschaft mit O. Schönrock auf die starke Abhängigkeit der Polarisation in verdünnten Säuren von der Intensität des polarisierenden Stromes hingewiesen. Die damals gegebene Erklärung, dass bei stärkeren Strömen, also auch bei stärkerer Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden die Gase in grösserer Menge in die Elektroden hineingepresst werden, halte ich auch heute noch für die einzig mögliche. Es wird dabei in erster Linie die mit steigender Potentialdifferenz steigende Konzentration des Wasserstoffes in der Kathode in Betracht kommen. Der Einfluss der Konzentration des Sauerstoffes in der Anode hingegen scheint ein geringfügiger zu sein, wenigstens deutet die Unabhängigkeit der Polarisation in den Lösungen der Schwermetallsalze von der Intensität des polarisierenden Stromes darauf hin.

Misst man also die Stromintensität I und die Potentialdifferenz

$$\Delta = Ir + p,$$

wo r den mit grosser Annäherung als konstant zu betrachtenden Widerstand der Zersetzungszelle, p die der Stromintensität I entsprechende Polarisation bezeichnet, so müsste:

$$\Delta_2 - \Delta_1 = r(I_2 - I_1) + p_2 - p_1 \text{ also } \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{I_2 - I_1} = r + \frac{p_2 - p_1}{I_2 - I_1}$$

sein. Nimmt man ferner an, dass die Konzentration des Wasserstoffes in der Kathode der Potentialdifferenz proportional sei, nach Analogie des Henry-Daltonschen Gesetzes, indem die Potentialdifferenz die Rolle des Druckes übernimmt, so wird:

$$p_2 - p_1 = \gamma \log \frac{I_2}{I_1}$$

sein, so dass wir erhalten:

$$\frac{\Delta_2 - \Delta_1}{I_2 - I_1} = r + \frac{\gamma}{I_2 - I_1} \log \frac{I_2}{I_1},$$

und durch Kombination von drei derartigen Beobachtungen würde sich ergeben:

$$\gamma = \frac{\dfrac{\Delta_2 - \Delta_1}{I_2 - I_1} - \dfrac{\Delta_3 - \Delta_2}{I_3 - I_2}}{\dfrac{1}{I_2 - I_1} \log \dfrac{I_2}{I_1} - \dfrac{1}{I_3 - I_2} \log \dfrac{I_3}{I_2}}.$$

Es liesse sich dann der Widerstand r berechnen, und man hätte alle Daten, um die Werte der den einzelnen Stromintensitäten entsprechenden Polarisationen zu ermitteln. Bei dieser Berechnung kann man ohne weiteres die natürlichen Logarithmen durch Briggssche ersetzen, da dadurch nur der Wert des Proportionalitätsfaktors γ beeinflusst wird.

Durch ein Versehen ist in der älteren Arbeit versäumt worden, hervorzuheben, dass die mit Hilfe dieser Formel berechneten Widerstände stets sehr angenähert mit denen übereinstimmten, die mittels Wechselströmen und Telephon ermittelt wurden. Ich entnehme dem damaligen Versuchsjournal folgende Beispiele:

Widerstand	
nach der Formel berechnet	direkt gemessen
0·7412 Ohm	0·7238 Ohm
0·8537	0·8553
2·3984	2·3388

Dass sich in der That, wie die obigen Formeln es verlangen:

$$\varphi = \Delta - Ir - \gamma \log I$$

als eine Konstante erweist, haben wir, Schönrock und ich, an zahlreichen Beispielen nachgewiesen. Auch meine neueren Messungen haben diese Formel als vollkommen zutreffend erwiesen.

So erhielt ich bei Benutzung derselben Zersetzungszelle, die für sämtliche kalorimetrische Messungen gedient hatte, für normale Schwefelsäure bei 0°:

	Δ	I
1.	2·1274 Volt	0·020264 Amp.
2.	2·1990	0·036205
3.	2·2890	0·070821
4.	2·3748	0·099148
5.	2·4923	0·15431
6.	2·6674	0·24866

Aus den Beobachtungen 1, 4, 6 berechnet sich nach den obigen Formeln:

$$r = 1{\cdot}437 \text{ Ohm}$$
$$\gamma = 0{\cdot}19422$$

und für die Grösse:

$$\varphi = \Delta - Ir - \gamma \log I$$

ergiebt sich:

1.	2·1274	− 0·0291	+ 0·3292	= 2·4275
2.	2·1990	− 0·0520	+ 0·2802	= 2·4272
3.	2·2898	− 0·1018	+ 0·2235	= 2·4115
4.	2·3748	− 0·1425	+ 0·1951	= 2·4274
5.	2·4923	− 0·2218	+ 0·1578	= 2·4283
6.	2·6674	− 0·3573	+ 0·1175	= 2·4276.

Bei 40° ergaben sich mit derselben Zersetzungszelle die folgenden Werte;

	A	I
1.	1·9508 Volt	0·022164 Amp.
2.	2·0072	0·040216
3.	2·1357	0·10682
4.	2·2379	0·16890
5.	2·3250	0·22295
6.	2·4109	0·28172
7.	2·5416	0·37646

Aus den Beobachtungen 1, 4, 7 berechnen sich die Werte:

$$r = 1{\cdot}2723 \text{ Ohm}$$
$$\gamma = 0{\cdot}11383$$

und für die Konstante:

$$\varphi = A - Ir - \gamma \log I$$

erhält man:

1.	1·9508 − 0·0282 + 0·1883	= 2·1109
2.	2·0072 − 0·0512 + 0·1589	= 2·1149
3.	2·1357 − 0·1359 + 0·1106	= 2·1104
4.	2·2379 − 0·2149 + 0·0879	= 2·1109
5.	2·3250 − 0·2837 + 0·0742	= 2·1155
6.	2·4109 − 0·3584 + 0·0626	= 2·1151
7.	2·5416 − 0·4790 + 0·0483	= 2·1109

Im Mittel meiner sämtlichen Messungen setze ich für die benutzte Zersetzungszelle die Polarisation in normaler Schwefelsäure bei 0° und 40° zu:

$$p_0 = [2{\cdot}4033 + 0{\cdot}18452 \log I] \text{ Volt}$$
$$p_{40} = [2{\cdot}1320 + 0{\cdot}12605 \log I] \text{ Volt an.}$$

Diese Werte wurden nun kontrolliert durch eine direkte Messung des Wärmeverlustes der in dem Kalorimeter befindlichen Batterie während der Elektrolyse von normaler Schwefelsäure. Bei der Bestimmung der Gesamtwärme der Batterie ohne Polarisation im äusseren Stromkreis musste, da eine unpolarisierbare Zelle für verdünnte Säuren schwer herstellbar ist, in anderer Weise verfahren werden. Ich half mir dadurch, dass ich den Widerstand des äusseren Stromkreises so gross wählte, dass der Widerstand der mit der gut leitenden Säure gefüllten Zersetzungszelle gar nicht in Betracht kam. Bei der Bestimmung der Gesamtwärme wurde dann die in dem Kalorimeter befindliche Batterie nur durch den Metallwiderstand des äusseren Stromkreises geschlossen. Derselbe betrug etwas über 150 Ohm.

Die Ergebnisse dieser kalorimetrischen Messungen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 6.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
		Ohne Polarisation.		
0·016555	0·027838	36·27 cal.	59·94 cal.	36·21 cal.
0·016818	0·028808	36·63 „	61·12 „	36·34 „
0·016094	0·026391	36·03 „	58·47 „	36·33 „
0·016403	0·027408	35·52 „	58·83 „	35·87 „
			Mittel:	36·12 cal.
		Polarisation bei 0°.		
0·0080588	0·023019	9·49 cal.	29·06 cal.	36·06 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 5·61 „		
		w = 9·49 „		
		15·10 cal.		
	für I = 0·01 Amp.	= 18·74 „		
	Gesamtwärme der Batterie	= 36·12 „		
	Wärmeverlust der Batterie	= 17·38 „		
0·0080550	0·022976	9·53 cal.	29·07 cal.	36·09 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 5·61 „		
		w = 9·53 „		
		15·14 cal.		
	für I = 0·01 Amp.	= 18·80 „		
	Gesamtwärme der Batterie	= 36·12 „		
	Wärmeverlust der Batterie	= 17·32 „		
		Polarisation bei 40°.		
0·0081280	0·022549	10·89 cal.	30·06 cal.	36·98 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 5·72 „		
		w = 10·89 „		
		16·61 cal.		
	für I = 0·01 Amp.	= 20·44 „		
	Gesamtwärme der Batterie	= 36·12 „		
	Wärmeverlust der Batterie	= 15·68 „		
0·0081930	0·022731	10·60 cal.	29·93 cal.	36·53 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 5·82 „		
		w = 10·60 „		
		16·42 cal.		
	für I = 0·01 Amp.	= 20·04 „		
	Gesamtwärme der Batterie	= 36·12 „		
	Wärmeverlust der Batterie	= 16·08 „		

Die mittlere Stromintensität während der Zersetzung der auf 0° abgekühlten Säure betrug: 0·0080569 Amp.

Für diese Stromintensität berechnet sich gemäss der Formel:

$$p_0 = 2{\cdot}4033 + 0{\cdot}18452 \log I$$

die Polarisation zu: 2·0170 Volt,

und der Wärmeverlust der Batterie für unsere Stromeinheit (0·01 Amp.) zu: 17.11 cal.,

während der sehr angenähert gleiche Wert:

17·35 cal.

direkt gefunden wurde.

Während der Zersetzung der auf 40° erwärmten normalen Schwefelsäure betrug die Stromintensität im Mittel:

0·0081605 Amp.

Nach der Formel:

$$p_{40} = 2{\cdot}1320 + 0{\cdot}12605 \log I$$

berechnet sich die Polarisation zu:

1·8688 Volt,

und dem entsprechend der Wärmeverlust der polarisierenden Batterie zu:

15·89 cal.,

während direkt: 15·88 cal.

im Mittel der beiden Versuche gefunden wurden.

Die logarithmische Formel ist also durch die kalorimetrischen Messungen in sehr befriedigender Weise bestätigt worden.

Um die Steigerung der Polarisation mit steigender Stromintensität auch kalorimetrisch konstatieren zu können und damit eine weitere experimentelle Prüfung der logarithmischen Formel durchzuführen, musste ich, da eine Verminderung des Widerstandes des äusseren Stromkreises unthunlich erschien, und die Versuche, eine wesentlich stärkere Batterie zu konstruieren, die in dem Kalorimeter untergebracht werden konnte, bisher zu keinem befriedigenden Resultat geführt haben, zu einem Umweg meine Zuflucht nehmen.

Ich elektrolysierte mit Hilfe der gewöhnlichen Batterie normale Schwefelsäure bei 0° und bei 40° zwischen einer Kathode aus platiniertem Platin und einer Anode aus galvanisch niedergeschlagenem Kupfer. Die Zersetzungszelle war so eingerichtet, dass sich die durch ein flaches Gläschen unterfangene Kathode über der Anode befand, wodurch verhindert wurde, dass die an der Anode entstehende Kupfersulfatlösung zur Kathode gelangte. Durch die Zerstörung der anodischen Polarisation musste die Stromintensität wesentlich gesteigert werden. Den Wärmeverlust der Batterie für die gesamte Polarisation erhielt man dann einfach dadurch, dass man zu dem direkt gefundenen Wärmeverlust den bei der Elektrolyse des Kupfersulfates gefundenen Wärmeverlust addierte.

Die Resultate der Versuche sind in der nebenstehenden Tabelle 7 zusammengestellt.

Die mittlere Stromintensität betrug während der Zersetzung der auf 0° abgekühlten Schwefelsäure:

0·014592 Amp.

Tabelle 7.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
		Ohne Polarisation.		
0·016600	0·028236	35·97 cal.	59·98 cal.	36·05 cal.
0·017334	0·030767	37·19 „	63·35 „	36·55 „
0·017540	0·031363	36·53 „	63·20 „	36·03 „
0·017619	0·031761	36·82 „	63·83 „	36·23 „
			Mittel:	36·22 cal.
		Polarisation bei 0°.		
0·014201	0·028236	27·35 cal.	51·36 cal.	36·17 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 17·57 „		
		w = 27·35 „		
		44·92 cal.		
		für I = 0·01 Amp. = 31·63 „		
		Gesamtwärme der Batterie = 36·22 „		
		Wärmeverlust der Batterie = 4·59 „		
0·014983	0·031475	28·16 cal.	54·92 cal.	36·65 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 19·55 „		
		w = 28·16 „		
		47·71 cal.		
		für I = 0·01 Amp. = 31·84 „		
		Gesamtwärme der Batterie = 36·22 „		
		Wärmeverlust der Batterie = 4·38 „		
		Polarisation bei 40°.		
0·015008	0·031253	28·46 cal.	55·04 cal.	36·67 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 19·53 „		
		w = 28·46 „		
		47·99 cal.		
		für I = 0·01 Amp. = 31·97 „		
		Gesamtwärme der Batterie = 36·22 „		
		Wärmeverlust der Batterie = 4·25 „		
0·015333	0·031450	28·93 cal.	55·67 cal.	36·31 cal.
		$\alpha I^2 r t$ = 20·45 „		
		w = 28·93 „		
		49·38 cal.		
		für I = 0·01 Amp. = 32·20 „		
		Gesamtwärme der Batterie = 36·22 „		
		Wärmeverlust der Batterie = 4·02 „		

Für diese Stromintensität berechnet sich nach unserer logarithmischen Formel die Polarisation zu:

2·0645 Volt,

und dementsprechend der Wärmeverlust der polarisierenden Batterie für die von uns adoptierte Stromeinheit (0·01 Amp.) zu:

17·56 cal.

Der direkt gefundene Wärmeverlust betrug:

4·49 cal.

Addieren wir dazu: 13·33 cal.,
d. h. den Wärmeverlust der Batterie während der Zersetzung einer auf 0° abgekühlten Kupfersulfatlösung, so erhalten wir:

17·82 cal.,

also einen mit dem berechneten sehr angenähert übereinstimmenden Wert.

Die mittlere Stromintensität während der Zersetzung der auf 40° erwärmten Schwefelsäure betrug:

0·015171 Amp.

Dieser Stromintensität entspricht gemäss unserer logarithmischen Formel die Polarisation: 1·9027 Volt,
und der Wärmeverlust der polarisierenden Batterie berechnet sich zu

16·18 cal.

Gefunden wurde der Wärmeverlust:

4·14 cal.

Durch Addieren von: 12·09 cal.,
d. h. dem Wärmeverlust der Batterie während der Zersetzung einer auf 40° erwärmten Kupfersulfatlösung ergeben sich

16·23 cal.

Dieser Wärmeverlust stimmt mit dem berechneten nahezu vollständig überein.

Es hat sich also unsere logarithmische Formel bei der Prüfung mit Hilfe des Kalorimeters nach jeder Richtung hin bewährt.

Der Befund der letzten Versuche lässt, abgesehen von der sehr erwünschten Kontrolle für die Polarisationswerte in Kupfersulfatlösungen, noch anderweitige Schlussfolgerungen zu, die nicht ohne Interesse zu sein scheinen. Bei der Berechnung des Wärmeverlustes der Batterie während der Zersetzung normaler Schwefelsäure durch Addition des Wärmeverlustes während der Zersetzung des gelösten Kupfersulfates zu dem direkt gefundenen Wärmeverlust haben wir zweierlei stillschweigend vorausgesetzt. Erstens, dass die Gesamtpolarisation einfach gleich der Summe der kathodischen und der anodischen Polarisation ist, eine zwar ausserordentlich wahrscheinliche, aber doch nicht vollkommen selbstverständliche Voraussetzung. Zweitens, dass die anodische Polarisation in verdünnter Schwefelsäure sehr angenähert der in verdünnter Kupfersulfatlösung gleich ist. Die gute Übereinstimmung der obigen Werte zeigt uns, dass beide Annahmen der Wirklichkeit sehr nahe kommen.

Gemäss unseren thermodynamischen Betrachtungen muss die Polarisation in den verdünnten Lösungen der Sauerstoffsäuren von dem

Dissociationszustand der Säuren unabhängig sein, solange man mit so schwachen Strömen arbeitet, dass die Konvektion der Wasserstoffionen vernachlässigt werden kann.

Die Versuche, für die schwach dissociirte Phosphorsäure auf dieselbe Weise die Konstanten für eine logarithmische Formel zu ermitteln wie für die Schwefelsäure, schlugen fehl. Es müssen durch sekundäre Prozesse Unregelmässigkeiten in dem Verlauf der Elektrolyse herbeigeführt werden, denn die beiden Galvanometer stellten sich nur für sehr schwache Ströme konstant ein. So wie die Stromintensität über 0·03 bis 0·04 Amp. stieg, wurden genaue Ablesungen unmöglich. Eine kalorimetrische Versuchsreihe führte jedoch zu dem erwarteten Resultate: der Wärmeverlust der Batterie während der Elektrolyse einer normalen Lösung von Phosphorsäure ergab sich sehr angenähert gleich dem bei der Elektrolyse von normaler Schwefelsäure gefundenen. Die Resultate der betreffenden Verhältnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 8.

I	IJ	w	$w + \alpha I J t$	W
		Ohne Polarisation.		
0·016209	0·026826	36·21 cal.	59·02 cal.	36·41 cal.
0·016171	0·026805	35·46 „	58·25 „	36·02 „
0·016016	0·026667	34·80 „	57·48 „	35·89 „
			Mittel:	36·11 cal.
		Polarisation bei 0°.		
0·0073866	0·020457	9·49 cal.	26·89 cal.	36·40 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	4·74 „		
	w =	9·49 „		
		14·23 cal.		
für I = 0·01 Amp. =		19·26 „		
Gesamtwärme der Batterie =		36·11 „		
Wärmeverlust der Batterie =		16·85 „		
0·0076428	0·021602	9·12 cal.	27·49 cal.	35·97 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	5·07 „		
	w =	9·12 „		
		14·19 cal.		
für I = 0·01 Amp. =		18·57 „		
Gesamtwärme der Batterie =		36·11 „		
Wärmeverlust der Batterie =		17·54 „		
		Polarisation bei 40°.		
0·0081797	0·022558	10·74 cal.	29·92 cal.	36·58 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	5·83 „		
	w =	10·74 „		
		16·57 cal.		
für I = 0·01 Amp. =		20·26 „		
Gesamtwärme der Batterie =		36·11 „		
Wärmeverlust der Batterie =		15·85 „		

I	IA	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
0·0078131	0·021431	10·55 cal.	28·77 cal.	36·82 cal.
	$\alpha I^2 r t$ =	5·32 „		
	w =	10·55 „		
		15·87 cal.		
für I = 0·01 Amp. =		20·31 cal.		
Gesamtwärme der Batterie =		36·11 „		
Wärmeverlust der Batterie =		15·80 „		

Die Resultate der bei 0° ausgeführten Versuche schwanken etwas stärker als bei den übrigen Versuchsreihen, offenbar weil sich schon bei der Polarisation mit diesen schwachen Strömen die Unregelmässigkeiten geltend machten, welche die Versuche mit stärkeren Strömen ganz zum Scheitern brachten. Immerhin kommen aber die gefundenen Wärmeverluste den bei der Elektrolyse der normalen Schwefelsäure ermittelten so nahe, dass an der Gleichheit der Polarisation in Phosphorsäure und Schwefelsäure, also zwei Säuren von sehr verschiedenem Dissociationsgrade kaum ein ernstlicher Zweifel bestehen kann.

Wir sind durch unsere thermodynamischen Betrachtungen zu dem Resultat geführt worden, dass die Konzentration der in den Elektroden okkludierten Gase von Einfluss auf den Wert der Polarisation sein muss. Wir werden also für Elektroden, deren Material ein verschiedenes Okklusionsvermögen für die in Betracht kommenden Gase hat, auch verschiedene Polarisationswerte erwarten müssen.

Um in diese Verhältnisse einen Einblick zu gewinnen, habe ich einige Versuche über die Polarisation in verdünnter Schwefelsäure bei Benutzung einer Quecksilberkathode ausgeführt. Aus leicht verständlichen Gründen habe ich mich darauf beschränkt, die Versuche bei 0° auszuführen, da bei höheren Temperaturen die Erscheinungen infolge der chemischen Einwirkung der Säure auf die Elektrode getrübt werden würden. Man kann sich durch den Augenschein davon überzeugen, wie bedeutende Quantitäten von Wasserstoff die Quecksilberkathode bei 0° verschluckt. Dieselbe ist nach der Unterbrechung des Stromes vollkommen spiegelnd und blank, solange sich die Zersetzungszelle in dem schmelzenden Eis befindet. Schon nach kurzem Aufenthalt bei Zimmertemperatur überzieht sich jedoch die Kathode mit einem Pelz feiner Gasbläschen: offenbar Wasserstoff, der okkludiert war und bei höherer Temperatur entweicht, denn bei Quecksilber, das stundenlang mit normaler Schwefelsäure bei Zimmertemperatur überschichtet stand, war diese Gasentwickelung nicht zu beobachten. Es stellte sich denn auch

heraus, dass ganz entsprechend den theoretischen Erwartungen die Polarisation in der normalen Schwefelsäure bei Anwendung einer Quecksilberkathode bedeutend höher ausfiel wie bei Anwendung einer Platinkathode. Die Polarisation steigt gleichfalls mit steigender Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, und zwar nach demselben Gesetz, dem wir bei den früheren Messungen mit Platinelektroden begegnet sind.

Diese Verhältnisse mögen durch die Resultate einer der ausgeführten Versuchsreihen erläutert werden. Die Bedeutung der Zeichen ist dieselbe, wie in den früheren Tabellen.

	A	I
1.	3·2106 Volt	0·030403 Amp.
2.	3·2936	0·040638
3.	3·3707	0·051807
4.	3·5057	0·075906
5.	3·6885	0·11294
6.	3·8695	0·15438
7.	4·1877	0·23896

Aus den Beobachtungen 1, 4, 7 berechnet sich:

$$r = 2{\cdot}9443 \text{ Ohm}$$

$$\gamma = 0{\cdot}40551$$

und für die Konstante:

$$\varphi = A - Ir - \gamma \log_{10} I$$

ergeben sich die Werte:

1.	3·2106	− 0·0895	+ 0·6152	= 3·7363
2.	3·2936	− 0·1197	+ 0·5641	= 3·7381
3.	3·3707	− 0·1525	+ 0·5213	= 3·7395
4.	3·5057	− 0·2235	+ 0·4541	= 3·7363
5.	3·6885	− 0·3325	+ 0·3881	= 3·7441
6.	3·8695	− 0·4545	+ 0·3290	= 3·7440
7.	4·1877	− 0·7036	+ 0·2521	= 3·7362

Im Mittel sämtlicher ausgeführter Messungen setze ich:

$$p_0 = [3{\cdot}7610 + 0{\cdot}41202 \log_{10} I] \text{ Volt.}$$

Um diesen Wert zu kontrollieren, wurden einige kalorimetrische Messungen ausgeführt. Es wurde zunächst der Wärmeverlust der Batterie bei der Elektrolyse der normalen Schwefelsäure zwischen einer Anode aus platiniertem Platin und einer Kathode aus Quecksilber ermittelt. Die Resultate dieser Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle 9 zusammengestellt.

Die mittlere Stromintensität bei diesen beiden Versuchen betrug:

$$I = 0{\cdot}0044463 \text{ Amp.}$$

Dafür berechnet sich nach unserer logarithmischen Formel die Polarisation:

$$p_0 = 2{\cdot}7920 \text{ Volt}$$

Tabelle 9.

I	$I\Delta$	w	$w + \alpha I \Delta t$	W
		Ohne Polarisation.		
0·018286	0·034175	35·78 cal.	64·84 cal.	35·46 cal.
0·018364	0·034472	36·39 „	65·70 „	35·78 „
			Mittel:	35·62 cal.
		Polarisation bei 0°.		
0·0047970	—	3·70 cal.	—	—
	$\alpha I^2 r t$ =	2·00 „		
	w =	3·70 „		
		5·70 cal.		
	für $I = 0{\cdot}01$ Amp. =	11·88 „		
	Gesamtwärme der Batterie =	35·62 „		
	Wärmeverlust der Batterie =	23·74 „		
0·0040956	—	3·44 cal.	—	—
	$\alpha I^2 r t$ =	1·46 „		
	w =	3·44 „		
		4·90 cal.		
	für $I = 0{\cdot}01$ Amp. =	11·96 „		
	Gesamtwärme der Batterie =	35·62 „		
	Wärmeverlust der Batterie =	23·66 „		

und dem entsprechend der Wärmeverlust der Batterie zu:

23·74 cal.,

während die beiden direkten kalorimetrischen Messungen:

23·70 cal.,

also einen vollkommen übereinstimmenden Wert ergeben haben.

Um die Polarisation auch für eine höhere Stromintensität kalorimetrisch bestimmen zu können, wurde die auf 0° abgekühlte normale Schwefelsäure durch die in dem Kalorimeter befindliche Batterie zwischen einer Kathode aus Quecksilber und einer Anode aus galvanisch niedergeschlagenem Kupfer elektrolysiert. Die Resultate der betreffenden Messungen sind in Tabelle 10 verzeichnet.

Die mittlere Stromintensität bei diesen Versuchen betrug:

$$I = 0{\cdot}010599 \text{ Amp.}$$

Dafür berechnet sich nach unserer Formel die Polarisation:

$$p_0 = 2{\cdot}9474 \text{ Volt,}$$

und der entsprechende Wärmeverlust der polarisierenden Batterie müsste betragen: 25·06 cal.

Gefunden wurde im Mittel der beiden obigen Versuche der Wärmeverlust: 12·23 cal.

Durch Addition von: 13·33 cal.,

d. h. des Wärmeverlustes der Batterie während der Zersetzung einer

Tabelle 10.

I	$I\Delta$	w	$w \times \alpha I \Delta t$	W
		Ohne Polarisation.		
0·017557	0·031492	37·82 cal.	64·60 cal.	36·79 cal.
0·017642	0·031888	37·20 „	64·32 „	36·46 „
			Mittel:	36·63 cal.
		Polarisation bei 0°.		
0·010583	—	16·30 cal.	—	—
		$\alpha I^2 r t$ = 9·73 „		
		w = 16·30 „		
		26·03 cal.		
		für I = 0·01 Amp. = 24·60 „		
		Gesamtwärme der Batterie = 36·63 „		
		Wärmeverlust der Batterie = 12·03 „		
0·010614	—	15·87 cal.	—	—
		$\alpha I^2 r t$ = 9·82 „		
		w = 15·87 „		
		25·69 cal.		
		für I = 0·01 Amp. = 24·20 „		
		Gesamtwärme der Batterie = 36·63 „		
		Wärmeverlust der Batterie = 12·43 „		

auf 0° abgekühlten Kupfersulfatlösung ergiebt sich:

25·56 cal.,

was mit dem aus der Polarisation berechneten Wärmeverlust sehr angenähert übereinstimmt.

Der auf den ersten Blick unwahrscheinlich hohe Wert der Polarisation in normaler Schwefelsäure bei Anwendung einer Quecksilberkathode ist also durch die kalorimetrischen Messungen vollkommen bestätigt worden.

Polarisation in den verdünnten Lösungen der Alkalisalze.

Nach den berühmten Versuchen von Daniell und Miller nahm man allgemein an, dass bei der Elektrolyse der Alkalisalze an der Kathode zunächst die Alkalimetalle zur Umladung und zur Abscheidung kommen, dass sich aber die elektrisch neutralen Metallmolekeln mit dem Lösungswasser sofort unter Wasserstoffentwickelung in die betreffenden Hydroxyde verwandeln. Diese Auffassung der Vorgänge ist in neuerer Zeit mehrfach bemängelt worden. Man neigte vielmehr zu der Anschauung hin, dass die durch den Strom zur Kathode geführten Alkalionen daselbst das Wasser in Wasserstoffionen und Hydroxylionen spalten. Die letzteren bleiben in der Wirkungssphäre der positiv ge-

ladenen Alkaliionen, die ersteren werden umgeladen, so dass elektrisch neutraler Wasserstoff zur Abscheidung kommt.

Es lässt sich nach meinem Dafürhalten für keine dieser beiden Auffassungen ein absolut zwingendes Argument beibringen. Doch haben es mir meine Versuche über die Elektrolyse von gelöstem Ätznatron bei Anwendung einer Quecksilberkathode[1]) sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Alkaliionen primär zur Abscheidung kommen. Denn da bei der Elektrolyse einer normalen Natronhydratlösung zwischen Platinelektroden 68·4 cal.
für jede Doppelmolekel zersetzten Natriumhydroxydes verschwinden, bei der Anwendung einer Quecksilberkathode hingegen der Wärmeverlust für jede Doppelmolekel zersetzten Ätznatron
105 cal.
beträgt, so wird man wohl nicht umhin können, anzuerkennen, dass im letzteren Falle Natriumamalgam an der Kathode gebildet worden ist. Auch die neueren Versuche von Glaser[2]) scheinen für die primäre Abscheidung der Alkalimetalle zu sprechen.

Für die thermodynamische Beschreibung der Polarisationsvorgänge ist es nun wieder vollkommen gleichgiltig, welcher der beiden erörterten Anschauungsweisen man den Vorzug giebt. Es genügt die thatsächliche Beobachtung, dass für jedes an der Kathode abgeschiedene Wasserstoffatom unter Zersetzung einer halben Molekel Wasser ein Hxdroxylion in die Lösung geschafft wird. Die diesem Umsatz entsprechende Änderung der freien Energie bezogen auf die der Elektrizitätsmenge 1 entsprechende Menge der Ionen wird die kathodische Polarisation geben. Wir erhalten demnach unter Beibehaltung der früher benutzten Bezeichnungsweise:

$$\pi_k = \delta U_k - \frac{T}{2}(s_{H_2} - R\log c_{H_2})\,\delta n - T(\sigma_{OH} - R\log C_{OH})\,\delta n + \frac{T}{2}(\sigma_{H_2O} - R\log C_{H_2O})\,\delta n.$$

Greifen wir wieder sämtliche von der Konzentration unabhängigen, von Temperatur und Druck aber abhängigen Glieder unter der Bezeichnung A zusammen, und setzen wir:

$$\delta n = \frac{1}{\varepsilon},$$

so erhalten wir:

$$\pi_k = A + \frac{RT}{\varepsilon}\log c_{H_2}^{1/2}\, C_{OH},$$

[1]) Wied. Ann. **63**, 44 (1897).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 424 (1898).

da die Konzentration des Wassers wieder mit grosser Annäherung gleich 1 gesetzt werden kann. Die kathodische Polarisation wird also steigen mit steigender Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode und steigender Konzentration der Hydroxylionen in der die Kathode bespülenden Lösung. Sie wird also für die Salze stärker dissociierter Basen jedenfalls grösser ausfallen müssen, als für die Salze schwächer dissociierter Basen. Da der Übertritt des im Teilungsgleichgewicht zwischen Platin und Wasser befindlichen Wasserstoffes aus dem Platin in das Wasser aus den oben erörterten Gründen keine Änderung der freien Energie bedingt, so ist dieser Vorgang für die Polarisation ohne Belang. Die obige Formel giebt demnach den vollständigen Ausdruck für die kathodische Polarisation.

Für die anodische Polarisation können wir unseren früher erhaltenen Ausdruck:

$$\pi_a = B + \frac{RT}{\varepsilon} \log c_{O_2}^{1/4} C_H'$$

einsetzen, in welchem c_{O_2} die Konzentration des elektrisch neutralen Sauerstoffes in der Anode, C_H' die Konzentration der Wasserstoffionen in der die Anode bespülenden Lösung bezeichnet. Für die Gesamtpolarisation erhalten wir dann:

$$\pi = \pi_a + \pi_k = C + \frac{RT}{\varepsilon} \log c_{H_2}^{1/2} c_{O_2}^{1/4} C_{OH} C_H'.$$

Für die Salze gleich starker Basen und gleich starker Säuren muss demnach die Polarisation gleich gross ausfallen.

Sie wird um so grösser sein, je stärker die an der Anode gebildete Säure so wie die an der Kathode gebildete Basis ist.

Was die Abhängigkeit der Polarisation von der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden der Zersetzungszelle anbelangt, so wird sich dasselbe Gesetz ergeben wie für die Polarisation in verdünnten Säuren. Das haben wir ja auch, Schönrock und ich, in der früher citierten Abhandlung für die Polarisation in Natriumsulfatlösungen schon nachgewiesen; und meine neueren Messungen haben den damaligen Befund vollkommen bestätigt.

So fand ich für eine $^1/_2$ normale Lösung von Natriumsulfat bei 0°:

	J	I
1.	2·9347 Volt	0·032481 Amp.
2.	3·0351	0·040604
3.	3·1936	0·054754
4.	3·4091	0·075059
5.	3·7190	0·10651
6.	4·0113	0·13882
7.	5·4530	0·19052

Aus den Beobachtungen 1, 4, 7 ergiebt sich:

$$r = 7{\cdot}5867 \text{ Ohm}$$
$$\gamma = 0{\cdot}41683$$

und für die Konstante:

$$\varphi = \Delta - Ir - \gamma \log_{10} I$$

erhalten wir:

1.	2·9347	− 0·2462	+ 0·6204	= 3·3089
2.	3·0351	− 0·3078	+ 0·5800	= 3·3073
3.	3·1936	− 0·4151	+ 0·5259	= 3·3044
4.	3·4091	− 0·5691	+ 0·4688	= 3·3088
5.	3·7190	− 0·8074	+ 0·4054	= 3·3170
6.	4·0113	− 1·0524	+ 0·3575	= 3·3164
7.	4·4530	− 1·4443	+ 0·3001	= 3·3088

Im Mittel ergiebt sich also:

$$p_0 = [3{\cdot}3108 + 0{\cdot}41683 \log_{10} I] \text{ Volt.}$$

Für eine auf 40° erwärmte Natriumsulfatlösung von derselben Konzentration ergab sich:

	Δ	I
1.	2·6588 Amp.	0·034633 Amp.
2.	2·7204	0·044032
3.	2·8105	0·060475
4.	2·9416	0·087585
5.	3·1383	0·13181
6.	3·3230	0·18463
7.	3·6793	0·27826

Aus den Beobachtungen 1, 4, 7 berechnet sich:

$$r = 3{\cdot}0904 \text{ Ohm}$$
$$\gamma = 0{\cdot}29572$$

und für die Konstante:

$$\varphi = \Delta - Ir - \gamma \log_{10} I$$

erhalten wir:

1.	2·6588	− 0·1070	+ 0·4319	= 2·9837
2.	2·7204	− 0·1361	+ 0·4011	= 2·9854
3.	2·8105	− 0·1869	+ 0·3603	= 2·9839
4.	2·9416	− 0·2707	+ 0·3128	= 2·9837
5.	3·1383	− 0·4074	+ 0·2603	= 2·9912
6.	3·3230	− 0·5706	+ 0·2170	= 2·9694
7.	3·6793	− 0·8599	+ 0·1643	= 2·9837

Es beträgt also im Mittel:

$$p_{40} = [2{\cdot}9827 + 0{\cdot}29572 \log_{10} I] \text{ Volt.}$$

Gemäss unserer thermodynamischen Formel müsste nun die Polarisation in den Lösungen der Sulfate aller Alkalimetalle, deren Hydroxyde in ihren Lösungen gleich stark dissociiert sind, wie das Natriumhydroxyd, denselben Wert haben, da die Konzentration der Hydroxydionen in der

die Kathode bespülenden Lösung dann gleich gross ist. Meine Messungen mit einer $^1/_2$ normalen Lösung von Lithiumsulfat haben diese Folgerung der Theorie bestätigt.

Bei der Elektrolyse einer auf 0° abgekühlten $^1/_2$ normalen Lösung von Lithiumsulfat ergaben sich die folgenden Beobachtungsresultate:

	Δ	I
1.	3·0365 Volt	0·030835 Amp.
2.	3·1314	0·038186
3.	3·3024	0·051706
4.	3·5353	0·071151
5.	3·8659	0·10106
6.	4·1827	0·13105
7.	4·6436	0·17790

Aus den Beobachtungen 1, 4, 7 berechnet sich:

$$r = 8{\cdot}9767 \text{ Ohm}$$
$$\gamma = 0{\cdot}37697$$

und für die Konstante:

$$\varphi = \Delta - Ir - \gamma \log_{10} I$$

erhalten wir:

1.	3·0365	− 0·2768	+ 0·5696	= 3·3293
2.	3·1314	− 0·3428	+ 0·5346	= 3·3232
3.	3·3024	− 0·4642	+ 0·4850	= 3·3232
4.	3·5353	− 0·6387	+ 0·4327	= 3·3296
5.	3·8659	− 0·9071	+ 0·3753	= 3·3341
6.	4·1827	− 1·1764	+ 0·3327	= 3·3390
7.	4·6436	− 1·5970	+ 0·2827	= 3·3293

Im Mittel ergiebt sich also:

$$p_0 = [3{\cdot}3298 + 0{\cdot}87697 \log_{10} I] \text{ Volt.}$$

Für eine gleich konzentrierte auf 40° erwärmte Lösung von Lithiumsulfat fand ich:

	Δ	I
1.	2·7263 Volt	0·033651 Amp.
2.	2·7914	0·042648
3.	2·8917	0·058481
4.	3·0377	0·083872
5.	3·2563	0·12456
6.	3·4606	0·17307
7.	3·8506	0·25627

Aus den Beobachtungen 1, 4, 7 berechnet sich:

$$r = 3{\cdot}8930 \text{ Ohm}$$
$$\gamma = 0{\cdot}2922$$

und für die Konstante:

$$\varphi = \Delta - Ir - \gamma \log_{10} I$$

erhalten wir:

1.	2·7263	− 0·1360 + 0·4304	= 3·0257
2.	2·7914	− 0·1660 + 0·4003	= 3·0257
3.	2·8917	− 0·2277 + 0·3603	= 3·0243
4.	3·0377	− 0·3265 + 0·3145	= 3·0257
5.	3·2563	− 0·4849 + 0·2643	= 3·0357
6.	3·4606	− 0·6737 + 0·2226	= 3·0095
7.	3·8506	− 0·9977 + 0·1728	= 3·0257

Im Mittel ergiebt sich demnach:

$$p_{40} = [3{\cdot}0242 + 0{\cdot}2922 \log_{10} I] \text{ Volt.}$$

Die theoretische Erwartung, dass die Polarisation in einer Lithiumsulfatlösung denselben Wert haben muss, wie die in einer gleich konzentrierten Natriumsulfatlösung, kann als durch diese Versuche bestätigt betrachtet werden.

In einer Lösung von Ammoniumsulfat hingegen müsste die Polarisation kleiner sein, da das an der Kathode entstehende Ammoniumhydroxyd eine ausserordentlich schwache Basis ist, mithin auch die Konzentration der Hydroxydionen in der die Kathode bespülenden Lösung ausserordentlich klein sein muss. Auch diese Folgerung aus der thermodynamisch abgeleiteten Formel haben meine Messungen vollkommen bestätigt. Ich erhielt in einer $^1/_2$ normalen Lösung von Ammoniumsulfat bei 0°:

	Δ	I
1.	2·6760 Volt	0·033845 Amp.
2.	2·7626	0·042607
3.	2·8922	0·058026
4.	3·0918	0·082165
5.	3·3785	0·12000
6.	3·6749	0·16035
7.	4·1328	0·22830

Aus den Daten 1, 4, 7 berechnet sich:

$$r = 6{\cdot}2120 \text{ Ohm}$$
$$\gamma = 0{\cdot}30021$$

und für die Konstante: $\varphi = \Delta - Ir - \gamma \log_{10} I$

finden wir:

1.	2·6760	− 0·2103 + 0·4415	= 2·9072
2.	2·7626	− 0·2646 + 0·4114	= 2·9094
3.	2·8922	− 0·3605 + 0·3712	= 2·9029
4.	3·0918	− 0·5104 + 0·3258	= 2·9075
5.	3·3785	− 0·7454 + 0·2765	= 2·9096
6.	3·6749	− 0·9961 + 0·2386	= 2·9174
7.	4·1328	− 1·4182 + 0·1926	= 2·9072

also im Mittel:

$$p_0 = [2{\cdot}9093 + 0{\cdot}30021 \log_{10} I] \text{ Volt.}$$

Bei 40° ergeben sich die folgenden Daten:

	Δ	I
1.	2·4463 Volt	0·036302 Amp.
2.	2·5030	0·046293
3.	2·5813	0·063489
4.	2·6996	0·092114
5.	2·8714	0·14108
6.	3·0745	0·20038
7.	3·4321	0·30925

Aus den Daten 1, 4, 7 berechnet sich:

$$r = 2{\cdot}7883 \text{ Ohm}$$

$$\gamma = 0{\cdot}24155$$

und für die Konstante: $\varphi = \Delta - Ir - \gamma \log_{10} I$

ergeben sich die Werte:

1.	2·4463	− 0·1012 + 0·3479	= 2·6930
2.	2·5030	− 0·1291 + 0·3224	= 2·6963
3.	2·5813	− 0·1770 + 0·2892	= 2·6935
4.	2·6996	− 0·2568 + 0·2502	= 2·6930
5.	2·8714	− 0·3934 + 0·2055	= 2·6835
6.	3·0745	− 0·5587 + 0·1686	= 2·6844
7.	3·4321	− 0·8623 + 0·1231	= 2·6929

also im Mittel:

$$p_{40} = [2{\cdot}6901 + 0{\cdot}24155 \log_{10} I] \text{ Volt.}$$

Die Polarisation fällt also in der That, wie die Theorie voraussehen liess, in der Ammoniumsulfatlösung sehr viel geringer aus, als in den Lösungen von Natriumsulfat und Lithiumsulfat.

Eine direkte kalorimetrische Prüfung der für die Polarisation in Alkalisalzlösungen gefundenen logarithmischen Formeln ist ausgeschlossen, solange man nicht im Besitz einer sehr viel stärkeren Batterie ist, die in dem Kalorimeter untergebracht werden kann. Die Wärmemessungen bei den minimalen Stromintensitäten, die zu erwarten waren, hätten zu keinen brauchbaren Resultaten führen können.

Auch die Versuche mit einer Kupferanode führten zu keinem befriedigenden Ergebnis, da man das die Platinkathode unterfangende Gläschen nicht tief genug machen konnte, um die durch die Wasserstoffentwickelung aufgewirbelte Ätzlauge von der Anode fern zu halten. Die letztere überzog sich mit einer Haut von Kupferhydroxyd, wodurch einerseits der Widerstand der Zersetzungszelle in ganz unkontrollierbarer Weise vergrössert wurde, andererseits aber durch die Entfernung der Kupferionen aus der die Anode bespülenden Lösung die Polarisation an der letzteren bedeutend erhöht wurde.

Berlin, II. chemisches Institut der königl. Universität,
Mai 1898.

Die Verbindung von Ammoniumnitrat mit Ammoniak.

Von

Edward Divers.

Die Lösung von Ammoniumnitrat in Ammoniak verdient deshalb besondere Beachtung, weil die dabei beobachteten Erscheinungen eine so grosse Ähnlichkeit mit denen haben, die bei der Lösung eines löslichen Salzes in Wasser hervortreten. Trockenes Ammoniumnitrat wird bei gewöhnlicher Temperatur und mit geringer Wärmeentwickelung in Ammoniakdampf flüssig, gerade so wie, um ein Beispiel zu geben, kohlensaures Kalium in feuchter Luft flüssig wird. Dabei ist die Dampfspannung der Lösung weit geringer als die Dampfspannung von flüssigem Ammoniak, wie das ja auch bei einer wässerigen Lösung der Fall ist. Die Lösung kondensiert bei Herabsetzung der Temperatur mehr Ammoniak und siedet bei genügender Erwärmung gerade wie eine wässerige Lösung, und zwar ohne Efferveszenz. Die langen Prismen von Ammoniumnitrat ferner krystallisieren aus einer gesättigten Lösung bei der Abkühlung oder bei der Verdampfung und lassen sich wieder auflösen, wenn man sie erwärmt oder mehr Ammoniak zusetzt, gerade als ob Wasser das Lösungsmittel wäre. Die erhitzte Lösung lässt sich leicht einige Grad über ihren Siedepunkt erwärmen, ohne in Wallung überzugehen; andererseits übersättigt sich die stark gekühlte Lösung leicht bezüglich ihres Salzes, bevor die Krystallisation beginnt. Bei der Elektrolyse erhält man an der Kathode das dreifache Volumen Wasserstoff im Vergleich mit dem Volumen der Stickstoffs an der Anode; zugleich sammelt sich das Ammoniak in der Nähe der Kathode, und von dem Nitrat wird nichts in Nitrit verwandelt.

Diese Thatsachen habe ich zusammen mit manchen anderen Bemerkungen über die chemischen Eigenschaften der Lösung im Jahre 1872 an die Royal Society of London mitgeteilt[1]). Ihr Interesse und ihre Neuheit bestand hauptsächlich in dem dadurch erbrachten Nachweis, dass es sich hier nur um eine Lösung und nicht um eine chemische

[1]) Siehe Philos. Trans. **163**, 359 (1873).

Verbindung ihrer Komponenten irgend welchem einfachen Verhältnis der Moleküle handelt. Dieser Nachweis besteht erstens darin, dass bei einer Temperatur von 0° unter Atmosphärendruck 100 Teile Ammoniumnitrat wenigstens 34 Teile Ammoniak erfordern, um sie flüssig zu machen oder aufzulösen, dass sie aber beinahe 50 Teile Ammoniak in Kondensation halten können. Zweitens darin, dass bei Erhöhung der Temperatur auf 23° (oberhalb dieser Temperatur wird Ammoniak in Verbindung mit Ammoniumnitrat nicht mehr kondensiert) 100 Teile dieses Salzes nur 26 Teile Ammoniak erfordern, um sie in Lösung zu halten, und nicht mehr als diese Menge aufzunehmen im stande sind. Nach dem Verhältniss der Moleküle ausgedrückt, ergeben sich also Werte von $24 NH_4NO_3$ zu 39, resp. zu 56, resp. zu $30 NH_3$ nebst jedem beliebigen dazwischenliegenden Verhältnis, das es geben kann.

In Widerspruch mit diesem Nachweis steht das von Raoult in seiner kurzen Notiz[1]) über die Verbindung von Ammoniak mit Ammoniumnitrat behauptete Vorkommen nicht nur solcher Flüssigkeiten, wie ich sie beobachtet hatte, sondern auch von zwei festen Verbindungen in einfachem Molekularverhältnis. Eine derselben soll sich während der Verdampfung der Flüssigkeit bilden, wobei ich nur Krystalle von einfachem Ammoniumnitrat erhalten hatte. Nach Raoult sind, wenn ich ihn richtig verstehe, die Flüssigkeiten nur geschmolzene Verbindungen, die nur teilweise dissociiert sind. Ebenso hat neun Jahre später Troost[2]) gefunden, dass der Dampfdruck der von mir beschriebenen Flüssigkeit während der Verdampfung des Ammoniaks bei irgend einer gegebenen Temperatur konstant bleibt, solange die Flüssigkeit zwei Moleküle Ammoniumnitrat auf drei Moleküle Ammoniak enthält. Aus dieser Thatsache zog er den Schluss, dass die Flüssigkeit von jener Zusammensetzung eine chemische Verbindung und nicht eine blosse Lösung ist, als die ich sie angesehen hatte. Er unterliess es aber, die anderen von mir beobachteten Thatsachen zu erklären, nämlich dass bei niedrigeren Temperaturen viel mehr Ammoniak gegenwärtig sein kann und bei höheren viel weniger. Ohne jedoch auf diese seine Unterlassung Gewicht zu legen, kann ich auch keineswegs die Beweiskraft seines Arguments einsehen, dass wir es mit einer chemischen Verbindung und nicht mit einer blossen Lösung zu thun haben, weil bei ihrer Rückverwandlung zu Ammoniak und Ammoniumnitrat ihre Dampfspannung konstant bleibt.

---

[1]) Compt. rend. **76**, 1261 (1873).
[2]) Compt. rend. **94**, 789 (1882).

Nach dem Erscheinen von Troosts Abhandlung ist Raoult auf den Gegenstand zurückgekommen. Er erklärte sich mit Troost einverstanden, dass in dieser Flüssigkeit zwei Moleküle Ammoniumnitrat auf drei Moleküle Ammoniak enthalten sind, weil nach seinen eigenen Beobachtungen eine derartig zusammengesetzte Flüssigkeit nahezu die gleiche Dampfspannung behielt, wenn man sie unter dem Drucke der Luft von 12° auf 18° erwärmte.

Neuerdings hat aber Kuriloff in dieser Zeitschrift[1]) dargelegt, dass die Flüssigkeit ihm Resultate ergeben hat, die von den von Raoult erhaltenen ganz verschieden sind. Zunächst schlägt sie bei der Verdampfung ihres Ammoniaks Ammoniumnitrat nieder (das ist, was ich gefunden hatte) und nicht das Ammoniakat, das Raoult angab. Er hat ferner gefunden, dass die Flüssigkeit bedeutend unter — 22° abgekühlt werden kann, ohne das andere Ammoniakat zu ergeben, das Raoult als bei dieser Temperatur gebildet beschrieben hat. Endlich hat er gefunden, dass bei 0°, solange die Flüssigkeit Ammoniak verliert, ohne dass sich Ammoniumnitrat herauskrystallisiert, ihre Dampfspannung beständig fällt, dass aber, sobald das Salz beginnt sich abzusondern, die Spannung konstant bleibt, bis das meiste Ammoniak verdampft ist.

Kuriloffs Beobachtungen erstreckten sich auf niedrige Temperaturen und auf Druckverhältnisse unter und über dem Atmosphärendruck, gehen also weit über meine Untersuchungen hinaus. Aber meine eigene Beobachtung, dass bei 23° unter gewöhnlichem Luftdruck Ammoniumnitrat in weit weniger Ammoniak gelöst werden kann, als bei 0°, fügt doch noch ein sehr erhebliches Moment zur Unterstützung der Ansicht hinzu, die ich im Jahre 1872 vorgebracht habe, und die Kuriloff jetzt gegen die Ansicht von Raoult und Troost aufrecht erhalten hat.

Diese Ansicht geht dahin, dass Ammoniumnitrat in Ammoniakdampf flüssig wird und einfache Lösungen bildet, die in jeder Beziehung genau analog den Lösungen in Wasser bei Temperaturen über dem Siedepunkt des Wassers sind, und dass beide Stoffe keine molekulare chemische Verbindung eingehen.

---

[1]) Diese Zeitschr. 25, 107 (1898).

Die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten und der kritische Lösungspunkt.

Von

Victor Rothmund.

(Mit 17 Figuren im Text.)

Inhalt: I. Einleitung. — II. Frühere Untersuchungen. — III. Versuche. — IV. Die Form der Löslichkeitskurve. — V. Theoretische Betrachtungen. — VI. Anwendung der Analogie mit den kritischen Erscheinungen. — VII. Beziehungen zwischen der Löslichkeit im festen und im flüssigen Zustand. — VIII. Beziehungen zwischen Löslichkeit und chemischer Natur. — IX. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Werden zwei Flüssigkeiten mit einander in Berührung gebracht, so kann je nach der Natur derselben eine homogene Lösung entstehen, oder es können sich zwei durch eine scharfe Grenzfläche getrennte Schichten von verschiedener Zusammensetzung bilden. Nach diesem Verhalten hat man unterschieden zwischen vollkommen mischbaren und teilweise löslichen Flüssigkeiten.

Dass zwischen diesen beiden Fällen kein prinzipieller Unterschied besteht, und dass es nur von der Temperatur abhängt, ob ein Flüssigkeitspaar in die eine oder in die andere Klasse einzureihen ist, hat bereits M. L. Frankenheim vermutet. In seiner Lehre von der Kohäsion[1]) spricht er sich folgendermassen darüber aus: „Eupion[2]) und Kreosot teilen sich bei 0° in zwei Schichten. Bei 22° vermischen sie sich in jedem Verhältnisse. Vermutlich giebt es bei jeder physischen Auflösung eine Temperatur, bei welcher die partielle Mischung in eine totale übergeht. Man hat sie aber bis jetzt noch nirgends beobachtet, wie es überhaupt über diese Art von Auflösungen nur wenige und zerstreute Beobachtungen giebt, obgleich sie ganz gewöhnlich sind . . . .“ Diese Vermutung Frankenheims hat sich vollkommen bestätigt. Es ist in der That eine grössere Zahl von Flüssigkeitspaaren gefunden worden, bei denen von einer bestimmten Temperatur an die teilweise

[1]) Breslau 1835, S. 199.

[2]) Als Eupion bezeichnete Reichenbach ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen aus dem Holzteer oder dem Tieröl.

Löslichkeit in vollkommene Mischbarkeit übergeht; und es kann wohl kaum bezweifelt werden, dass dieses Verhalten allgemein ist.

Die erwähnte Erscheinung bietet ein besonderes Interesse wegen der Analogie mit dem kritischen Zustand. Auf diese hat, so viel mir bekannt ist, zuerst O. Lehmann[1]) hingewiesen, eingehender ist dieselbe dann auf Grund der neueren Lösungstheorie von Orme Masson[2]) dargelegt worden. Das Gleichgewicht zwischen den Schichten von zwei teilweise in einander löslichen Flüssigkeiten, z. B. Phenol und Wasser, lässt sich mit dem Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampf vergleichen[3]). Wird die Temperatur erhöht, so nehmen bei dem Beispiel Wasser und Phenol, wie auch in den meisten anderen Fällen, die beiden Löslichkeiten zu; die Schicht, welche das Phenol in grösserer Menge enthält, wird mit steigender Temperatur reicher an Wasser, die andere dagegen an Phenol, die Schichten werden einander also ihrer Zusammensetzung nach immer ähnlicher, ebenso wie die Dichte des gesättigten Dampfes der Dichte der damit in Berührung stehenden Flüssigkeit immer näher kommt, je höher die Temperatur steigt. Wenn die Löslichkeit immer weiter zunimmt, so werden bei einer bestimmten Temperatur beide Schichten identisch; dieser Punkt entspricht dem kritischen Punkt, von dem an ein Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf nicht mehr vorhanden ist.

Auch die Änderung der physikalischen Eigenschaften der beiden flüssigen Phasen mit der Annäherung an die Temperatur vollkommener Mischbarkeit geschieht genau in der gleichen Weise, wie bei Flüssigkeit und Dampf, wenn dieselben bis zur kritischen Temperatur erhitzt werden. So sieht man die Unterschiede in der Lichtbrechung beider Schichten immer kleiner werden. Besonders charakteristisch und interessant ist aber das Verhalten der Grenzfläche zwischen den zwei Phasen. Der Meniskus, mag er konvex oder konkav sein, wird um so flacher, je näher man der Temperatur vollständiger Mischbarkeit kommt; schliesslich ist er vollkommen horizontal, und dann sieht man ihn verschwimmen und verschwinden. Aber auch bei noch höheren Temperaturen kann man an der Unregelmässigkeit der Lichtbrechung die Stelle erkennen, an der sich der Meniskus befunden hatte, wenn das Ganze ruhig stehen bleibt. Schüttelt man dagegen um, so wird die Flüssigkeit vollkommen homogen. Beim Abkühlen zeigt dann eine deutliche Trübung das Wiederentstehen der zweiten Phase an. Es sind dies ge-

[1]) Molekularphysik, Bd. II, 208. Leipzig 1888.
[2]) Diese Zeitschr. 7, 500 (1891).
[3]) Nernst, Diese Zeitschr. 4, 150 (1889).

nau die gleichen Erscheinungen wie bei einer verdampfenden Flüssigkeit, wenn dieselbe mit ihrem Dampf in einem geschlossenen Gefäss über den kritischen Punkt erwärmt wird.

Von W. Gibbs[1]) und W. Ostwald[2]) ist der Begriff des kritischen Punktes in sehr zweckmässiger Weise erweitert worden: sie nennen nämlich ganz allgemein den Punkt einen kritischen, in dem der Unterschied zwischen koexistierenden Phasen verschwindet. Der Punkt, in dem zwei flüssige Schichten identisch werden, fällt natürlich unter diese Definition, und es ist demnach ohne weiteres klar, dass man, wie es von Orme Masson geschehen ist, die Temperatur der vollkommenen Mischbarkeit als kritische Lösungstemperatur und die entsprechende Konzentration als kritische Konzentration bezeichnen kann.

Eine eingehendere Verfolgung der Beziehungen des Lösungsvorgangs zu den kritischen Erscheinungen scheint für die weitere Entwickelung der Theorie der Lösungen von Wichtigkeit werden zu können. Unsere Anschauungen über die verdünnten Lösungen haben sich ausserordentlich erweitert und vertieft, seitdem durch van't Hoff die Analogie derselben mit den Gasen erkannt und dieser Gedanke weiter verfolgt worden ist. Wenn man versucht, für das Verhalten konzentrierter Lösungen theoretische Anhaltspunkte zu gewinnen, so wird es auch hier am zweckmässigsten sein, sich von der Analogie mit den Gasen leiten zu lassen. So einfache und durchsichtige Verhältnisse wie bei verdünnten Lösungen kann man freilich nicht erwarten, weil die Gesetze stärker komprimierter Gase nicht so einfach sind, wie diejenigen verdünnter Gase. Versuche in dieser Richtung sind von Bredig[3]), Noyes[4]), Ewan[5]) und Abegg[6]) gemacht worden, welche für Lösungen eine der Gleichung von van der Waals nachgebildete Gleichung aufstellten. Aussichtsvoller erscheint es vielleicht, das Problem von einer anderen Seite in Angriff zu nehmen und das Analogon der kritischen Erscheinungen, die kritischen Lösungserscheinungen näher zu studieren. Wie weit geht hier die Analogie? Welche von den Gesetzen, die für den kritischen Zustand Geltung haben, finden sich bei den kritischen Lösungserscheinungen wieder?

Es ist klar, dass zur Beantwortung dieser Fragen nur Lösungen

[1]) Thermodynamische Studien 154. Leipzig 1892.
[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II[2], 341.
[3]) Diese Zeitschr. **4**, 444 (1889).
[4]) Diese Zeitschr. **5**, 53 (1890).
[5]) Diese Zeitschr. **14**, 419 (1894).
[6]) Diese Zeitschr. **15**, 254 (1894).

von Flüssigkeiten in Betracht kommen können; denn nur bei diesen ist es möglich, dass die beiden Phasen identisch werden. Überhaupt scheint es nicht unwahrscheinlich, dass in mancher Hinsicht die Auflösung zweier Flüssigkeiten in einander ein einfacherer Vorgang ist, als die Auflösung eines festen Körpers.

Trotzdem also das Studium der Löslichkeit von Flüssigkeiten, ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und der kritischen Lösungserscheinungen ein hervorragendes Interesse beansprucht, ist die Zahl der bisher ausgeführten Messungen dieser Grössen gering und ganz unverhältmässig kleiner als für die Lösungen fester Körper. Der Hauptgrund dafür dürfte in der Schwierigkeit liegen, für die Untersuchung geeignete Substanzen zu finden.

II. Frühere Untersuchungen.

Die erste systematische Bearbeitung der Löslichkeit von Flüssigkeiten rührt, so viel mir bekannt ist, von D. Abaschew[1]) her. Die von ihm untersuchten Flüssigkeiten waren Wasser, Alkohol, Essigsäure, Äther, Essigester, Terpentinöl, Bittermandelöl, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, deren gegenseitige Löslichkeit in allen Kombinationen er prüfte und, wenn er eine teilweise Löslichkeit fand, bestimmte. Seine Methode war folgende: Er brachte in einer geteilten Bürette eine grössere Menge der einen Flüssigkeit und eine kleinere Menge, gewöhnlich den zehnten Teil, der zweiten zusammen und las ab, um wie viel sich das Volumen der letzteren beim Schütteln verminderte. Der Betrag dieser Verminderung wurde als von der ersten Flüssigkeit gelöst angenommen. Man sieht sofort, dass die Methode an einem prinzipiellen Fehler leidet, indem ihr die Voraussetzung zu Grunde liegt, dass das Volumen der zweiten Flüssigkeit sich in Berührung mit der ersten nicht ändert. Sie ist also nur richtig, wenn die erste Flüssigkeit sich in der zweiten nicht merklich löst, oder wenn durch die gelöste Flüssigkeit das Volumen nicht geändert wird. Abaschew ist sich über diesen Punkt klar und bemüht sich, für den hierdurch entstandenen Fehler eine Korrektion anzubringen, die indes auch ziemlich unsicher ist. Ausserdem sind die gewonnenen Resultate unzuverlässig wegen der Unreinheit der verwendeten Substanzen, insbesondere wegen ihres Wassergehaltes. Bei der Essigsäure erwähnt Abaschew dies selbst, beim Alkohol lässt es sich aus den Resultaten ersehen. Denn nach der

[1]) Recherches sur la dissolubilité mutuelle des liquides. — Bulletin de la société impériale des naturalistes de Moscou **30**, 271. Moskau 1857.

von ihm mitgeteilten Tabelle gehören Alkohol und Schwefelkohlenstoff zu den teilweise mischbaren Flüssigkeiten, während doch bekannt ist, dass die Mischbarkeit vollkommen ist, wenn der Alkohol kein Wasser enthält.

Aus diesen Gründen haben die von Abaschew gewonnenen Resultate heute nur mehr historisches Interesse. Trotzdem ist die Untersuchung von Bedeutung nicht nur als die erste auf dem Gebiet, sondern auch wegen der Klarheit in theoretischer Beziehung. Der Verfasser kommt, wie vorher Frankenheim, zu dem Schluss, den er mit grosser Bestimmtheit ausspricht, dass die unlöslichen, die teilweise löslichen und vollkommen mischbaren Flüssigkeiten keine prinzipiell verschiedenen Kategorien, sondern Abstufungen derselben Erscheinung darstellen, dass also Flüssigkeiten, die bei einer Temperatur nur teilweise löslich sind, bei irgend einer höheren Temperatur vollkommen mischbar werden. Diesen Schluss zog Abaschew aus der Beobachtung, dass die Zusammensetzung der beiden mit einander im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeitsschichten mit steigender Temperatur immer ähnlicher wird. Ein Beispiel einer solchen Mischungstemperatur hat er nicht entdeckt, doch sprach er die Hoffnung aus, im weiteren Verlauf seiner Untersuchung ein solches zu finden. Eine Fortsetzung der Arbeit ist nicht erschienen.

Die umfangreichsten Untersuchungen über die Löslichkeit von Flüssigkeiten und ihre Abhängigkeit von der Temperatur rühren von Wladimir Alexejew her. Er hat zuerst in einer grossen Anzahl von kleineren Publikationen seine Beobachtungen und Theorien mitgeteilt[1]) und dann die Resultate seiner zehnjährigen Arbeit in einer grösseren Abhandlung zusammengefasst[2]). Dieselbe bildet weitaus die wichtigste Quelle für unsere Kenntnisse auf dem betreffenden Gebiet. Von grosser Bedeutung für alle folgenden Untersuchungen ist die Angabe einer einfachen und zweckmässigen Methode zur Bestimmung der Löslichkeit. Das Hauptergebnis der Arbeit, auf deren Resultate im einzelnen ich noch wiederholt zurückkommen werde, war die Feststellung einer kritischen Lösungstemperatur bei 14 Flüssigkeitspaaren. Alexejew gelang die Entdeckung eines solchen Punktes bei den Lösungen von Phenol,

[1]) Journal der russ. physik.-chem. Gesellsch. in den Jahrgängen 1876—1885. — Die Originalmitteilungen sind in russischer Sprache abgefasst, Referate finden sich in den Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 275; **9**, 442. 1810; **10**, 410. 708; **12**, 2172; 15, 352. 2369; **16**, 2273. 2275; **17**, 38. 193; **18**, 398. 599; 600. — Journ. f. prakt. Chemie **25**, 518 (1882).

[2]) Wied. Ann. **28**, 305 (1886).

Anilin, Kresol, Anilinphenolat, Benzoësäure, Salicylsäure, m-Nitrobenzoësäure, Isobutylalkohol und sekundärem Butylalkohol in Wasser und von Schwefel in Chlorbenzol, Senföl, Anilin, Benzol und Toluol. Nach seiner Ansicht bilden Äther und Brom mit Wasser die einzigen Fälle, in denen eine derartige Temperatur nicht existiert. Eine weitere sehr interessante Erscheinung, die Alexejew zuerst beobachtete, ist das Auftreten eines Minimums der Löslichkeit. Die gesättigten Lösungen von sekundärem Butyl-, Isobutyl-, Amylalkohol und Essigester in Wasser trüben sich beim Erwärmen, die Löslichkeit nimmt also mit der Temperatur ab, aber nur bis zu einem Minimum, von dem an sie wieder steigt. Weitere Beobachtungen betreffen die Beziehungen der Löslichkeit im festen und im flüssigen Zustand zu einander und das Auftreten von Wärmetönungen beim Vermischen von Flüssigkeiten. Aus seinen Versuchen leitet Alexejew eine empirische Formel für den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Temperatur ab und kommt dabei auf die Vermutung, dass die Kurven, welche den Zusammenhang dieser Grössen darstellen, einen geraden Durchmesser haben, ferner zeigt er, dass bei der Temperatur, zu welcher ein Minimum der Löslichkeit gehört, die Lösungswärme ihr Zeichen wechselt. Theoretisch sucht er diesen Satz nicht aus thermodynamischen Betrachtungen, sondern aus unbestimmten Vorstellungen über Bildung und Zerfall von Hydraten abzuleiten.

Derartige Annahmen spielen überhaupt eine grosse Rolle bei seinen theoretischen Erörterungen und führen ihn zu vielen zweifelhaften oder ganz unhaltbaren Schlüssen. Jede Abnahme der Löslichkeit mit der Temperatur soll auf dem Zerfall eines nicht näher bekannten Hydrates beruhen. Die Lösungen werden eingeteilt in solche, bei denen eine chemische Verbindung, eine Hydratbildung, eintritt, und solche, bei denen dies nicht der Fall ist; ein verlässiges Kriterium, diese beiden Klassen von Lösungen zu unterscheiden, giebt es aber nicht. Ebenso anfechtbar sind Alexejews Ansichten über den Einfluss des Aggregatzustandes auf die Löslichkeit, über Übersättigung, über „isomere Lösungen“ und deren „Übergangspunkte“ und „Zersetzungstemperaturen“. Die Arbeiten Alexejews wurden eben zu einer Zeit geschrieben, als über Löslichkeit und speziell über Übersättigung grosse Unklarheit herrschte. Die früher allgemein verbreiteten Anschauungen über diese Punkte hat er reproduziert und zur Deutung seiner Resultate zu verwerten gesucht.

Nach der Arbeit von Alexejew ist keine ausgedehntere systematische Untersuchung der gegenseitigen Löslichkeit von Flüssigkeiten mehr vorgenommen, aber doch sind noch verschiedene wichtige Beobachtungen auf dem betreffenden Gebiete gemacht worden.

F. Guthrie[1]) hat gelegentlich seiner Arbeiten über die Kryohydrate noch vor dem Erscheinen der zusammenfassenden Arbeit von Alexejew die Löslichkeit des Triäthylamins und des Diäthylamins in Wasser studiert und dabei eine ungemein merkwürdige Erscheinung entdeckt, nämlich einen Punkt vollkommener Mischbarkeit, der mit sinkender Temperatur erreicht wird, also eine Temperatur, unterhalb deren eine Trennung der Lösung in zwei Schichten nicht mehr möglich ist. Es zeigte sich bei Triäthylamin und Wasser, dass unterhalb 18° vollkommene Mischbarkeit besteht, dass dagegen schon bei 50° eine fast vollständige Trennung beider Flüssigkeiten eintritt, indem die eine Schicht aus fast reinem Wasser, die andere aus fast reinem Amin besteht. Die Kurve für die Löslichkeit des Triäthylamins, die Guthrie angiebt, steht jedoch mit diesen Angaben in Widerspruch und kann, wie ich weiter unten zeigen werde, unmöglich richtig sein. Ähnliche Verhältnisse fand er bei Diäthylamin und Wasser, nur dass hier die Temperatur, von welcher an eine Trennung in zwei Schichten eintritt, viel höher liegt. Ferner hat Guthrie[2]) gefunden, dass Äthylalkohol und Schwefelkohlenstoff unterhalb — 14·4° nicht mehr vollkommen mischbar sind, und für ein kleines Temperaturintervall die gegenseitige Löslichkeit dieser Stoffe bestimmt.

Endlich sind noch zwei vor kurzem publizierte Löslichkeitsbestimmungen zu erwähnen, die als Vorarbeiten für das Studium komplizierterer Gleichgewichte ausgeführt wurden. Schreinemakers[3]) hat die Löslichkeit des Bernsteinsäurenitrils in Wasser gemessen und eine kritische Lösungstemperatur bei 55° gefunden, Klobbie[4]) die Löslichkeit des Äthers in Wasser über ein grösseres Temperaturintervall studiert, ohne indes zu einem kritischen Punkt zu gelangen.

Auch bei geschmolzenen Metallen können zwei flüssige Phasen mit einander im Gleichgewicht stehen, und auch hier existiert eine kritische Lösungstemperatur, wie schon Frankenheim[5]) erkannte, und Alexejew[6]) für die Metallpaare Zink-Blei und Silber-Wismut nachwies. Genauer studiert wurde diese Erscheinung durch W. Spring und S. Romanow[7]), welche bei dem Metallpaar Zink-Wismut die kritischen Lösungstempe-

[1]) Phil. Mag. (5) **18**, 29—35 und 499—501 (1884).
[2]) loc. cit. 503.
[3]) Diese Zeitschr. **23**, 417 (1897).
[4]) Diese Zeitschr. **24**, 618 (1897).
[5]) Kohäsion: Seite 199.
[6]) Journal der russ. physik.-chem. Ges. (1885), 282. — Referat in Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 600.
[7]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 29 (1897).

ratur zwischen 800° und 900° auffanden. Die Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeiten bei verschiedenen Temperaturen lieferte eine Kurve, welche vollkommen den von Alexejew in anderen Fällen z. B. bei Anilin und Wasser beobachteten Kurven glich.

Ausser den angeführten, nicht sehr zahlreichen systematischen Untersuchungen des Gegenstandes finden sich in der Litteratur noch Mitteilungen über Messungen, die sich über ein kleineres Temperaturintervall erstrecken, z. B. für die Löslichkeit von Chloroform und Schwefelkohlenstoff in Wasser von Chancel und Parmentier[1]), oder Angaben über die Löslichkeit nur für eine bestimmte Temperatur oder endlich rein qualitative Angaben wie die, dass Chinolin bei höherer Temperatur in Wasser schwerer löslich ist als bei niedrigerer; da sich jedoch aus derartigen unvollständigen Angaben kein Bild für die Löslichkeitskurve des betreffenden Flüssigkeitspaares ergiebt, kann von einer eingehenderen Besprechung derselben abgesehen werden.

Während nur wenige Flüssigkeitspaare zu finden sind, deren kritische Lösungspunkte bei bequem zugänglichen Temperaturen liegen, gelingt es leicht, diesen Punkt auf ein beliebiges Temperaturgebiet zu verlegen, wenn man mit drei, statt mit zwei Substanzen arbeitet; denn durch Variation der Menge der zugesetzten dritten Flüssigkeit lässt sich die kritische Temperatur nach Willkür verschieben. Dadurch wird aber die ganze Erscheinung komplizierter, und deswegen haben die Arbeiten von Duclaux[2]), Traube und Neuberg[3]), Pfeiffer[4]), Bancroft[5]), Crismer[6]), Linebarger[7]), die sich mit derartigen ternären Gemischen und ihren Mischungstemperaturen beschäftigten, keine direkte Bedeutung für die allgemeine Auffassung des Lösungsvorganges, wenn sie auch manche interessante Einzelheiten zu Tage gefördert haben. Ich glaube, dass man zuerst den einfacheren Fall, die Löslichkeitsverhältnisse von nur zwei Flüssigkeiten, genau kennen muss und dann erst hoffen kann, die verwickelteren Gleichgewichte besser zu überblicken und allgemeinere Gesichtspunkte für das Verständnis derselben zu erlangen.

---

[1]) Compt. rend. **99**, 892 (1884); **100**, 773 (1885).
[2]) Ann. de chim. et phys. (5) **7**, 264 (1876).
[3]) Diese Zeitschr. **1**, 509 (1887).
[4]) Diese Zeitschr. **9**, 444 (1892).
[5]) Proc. Amer. Acad. of arts and sciences **30**, 324 (1894). — Journ. of phys. Chem. **1**, 34 (1896).
[6]) Bulletins de l'Academie royale de Belgique. 65. Jahrg. III **30**, 97 (1895).
[7]) Americ. chem. Journ. **14**, 380 (1892).

III. Versuche.

Mein Ziel war, eine Anzahl von Flüssigkeitspaaren zu finden, bei denen sich die kritische Lösungstemperatur erreichen liess, und die Löslichkeiten über ein grösseres Temperaturintervall zu bestimmen.

Bei der Auswahl der Stoffe musste ich vor allem solche suchen, bei denen vollkommene Mischbarkeit bei irgend einer Temperatur entweder bekannt oder wegen ihrer grossen Löslichkeit oder nach Analogie mit anderen Substanzen zu erwarten war. Da die Litteraturangaben über Löslichkeit sehr unvollständig und nicht selten ganz unrichtig sind, musste ich eine grosse Anzahl von Vorversuchen anstellen, und nicht wenige von den Stoffen, die ich nach den vorliegenden Angaben für geeignet hielt, konnte ich entweder wegen vollkommener Mischbarkeit oder wegen zu geringer Löslichkeit nicht verwenden. Unter allen Umständen mussten Flüssigkeiten ausgeschlossen werden, bei denen Zersetzungen eintreten, wie bei den Estern und Wasser. Ferner waren natürlich praktische Gründe für die Auswahl massgebend, nämlich bequeme Zugänglichkeit und Reinheit der Präparate, beziehungsweise die Möglichkeit, sie leicht zu reinigen.

Die Zahl der Substanzen, die nach diesen Gesichtspunkten für die Untersuchung übrig bleiben, ist nicht mehr gross. Ich habe mich dann noch bemüht, darunter möglichst verschieden konstituierte Stoffe zu wählen, und auch nach einigen Beispielen gesucht, in denen Wasser nicht den einen Bestandteil bildete, um ein möglichst allgemeines Bild der Lösungsvorgänge zu erhalten. Dies Bestreben bringt es mit sich, dass die erhaltenen Ergebnisse für die Frage nach dem Einfluss der Konstitution auf die Löslichkeit wenig Ausbeute liefern. So interessant das Aufsuchen derartiger Beziehungen ist, so habe ich doch geglaubt, dass die Aufgabe, die Löslichkeitsverhältnisse von Flüssigkeiten in möglichster Allgemeinheit kennen zu lernen, an Wichtigkeit das andere Problem überragt, und dass erst, wenn über den ersteren Punkt mehr Erfahrungen vorliegen, die Untersuchung des Einflusses der Konstitution mit mehr Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden kann.

Methoden.

Alexejew[1]) hat zwei Methoden zur Untersuchung der Löslichkeit von Flüssigkeiten angegeben, eine analytische: man bestimmt bei verschiedenen Temperaturen die Zusammensetzung der beiden Schichten,

[1]) Wied. Ann. 28, 306 (1886).

und eine synthetische: man bringt bekannte Mengen beider Stoffe zusammen, stellt durch Erwärmen, bez. Abkühlen eine homogene Lösung her und sucht dann die Temperatur, bei welcher eine beginnende Trübung das Auftreten der zweiten Schicht anzeigt. Dass diese beiden Methoden zu identischen Resultaten führen müssen, ist leicht einzusehen. Denkt man sich bei irgend einer Temperatur die eine der beiden mit einander im Gleichgewicht stehenden Schichten, etwa die untere, weggenommen, so wird die obere Schicht bei einer sehr kleinen Temperaturerniedrigung trüb werden, wenn die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt. Die Gesamtkonzentration ist aber hier die gleiche wie die der oberen Schicht.

Die einzigen Bestimmungen, die ich nach der analytischen Methode ausführte, betrafen Lösungen von Phenol und Wasser. Die beiden Flüssigkeiten befanden sich in einem cylindrischen Glasgefäss, das durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen war. Derselbe enthielt ein gebogenes Glasrohr, das bis an den Boden des Gefässes reichte und auf der anderen Seite zu einem Wägegläschen führte; durch die andere Öffnung ging ein offenes Glasrohr. Der ganze Apparat stand in einem Thermostaten. Durch etwa halbstündiges Durchleiten von Luft wurden die beiden Flüssigkeiten gut durcheinander gerührt, dann bis zur vollständigen Trennung beider Schichten stehen gelassen und nun durch Einblasen von Luft ein Teil der unteren Schicht in das Wägegläschen übergeführt. Die herausgenommene Flüssigkeit wurde dann gewogen und ihr Gehalt an Phenol durch Titration bestimmt. Ähnlich verfuhr ich für die obere Schicht. Ich erhielt so bei 34·2° in drei Versuchen folgende Zahlen für den Phenolgehalt:

in der oberen Schicht:	9·27	9·28	9·71
in der unteren Schicht:	68·73	68·80	68·77

und in zwei Versuchen bei 25°:

in der oberen Schicht:	8·54	8·42
in der unteren Schicht:	72·85	71·44

Wie man sieht, stimmen die aus verschiedenen Versuchen erhaltenen Werte nicht gut mit einander überein. Ich vermute, dass dies darin seinen Grund hat, dass trotz des langen Stehens die Trennung der beiden Schichten nicht vollständig war, und dass noch kleine Bläschen der zweiten Lösung in der ersten herumschwammen und mit übergeführt wurden. Vielleicht liesse sich in anderen Fällen, in denen der Unterschied der spezifischen Volumina beider Phasen grösser ist, leichter eine vollständige Trennung erzielen, doch habe ich mich mit der Methode nicht eingehender befasst, denn in anderen Fällen lässt sich die

analytische Bestimmung der Konzentration nicht wie beim Phenol durch eine einfache Titration, sondern nur auf einem komplizierteren und ungenaueren Wege ausführen.

Alexejew sagt, dass die synthetische Methode wegen ihrer grösseren Genauigkeit und allgemeineren Anwendbarkeit den Vorzug vor der analytischen verdient. Nach meinen Erfahrungen stimme ich diesem Urteil unbedingt zu. Die analytische Methode ist nicht mehr brauchbar, wenn die Temperatur über dem Siedepunkt der betreffenden Lösungen liegt; für die Verwendbarkeit der synthetischen Methode dagegen bildet erst die Temperatur, bei welcher das Glas angegriffen wird, eine Grenze. Ein weiterer Vorteil der analytischen Methode liegt darin, dass sie mit kleinen Substanzmengen zu arbeiten gestattet.

Aus diesen Gründen habe ich alle Bestimmungen nach der synthetischen Methode ausgeführt. Die Brauchbarkeit derselben ist aber noch an eine Bedingung geknüpft, nämlich dass keine merkliche Übersättigung eintritt. Es ist durchaus nicht notwendig, dass die flüssige Phase sich wirklich abscheidet, wenn sie sich abscheiden kann. Dass die Übersättigung bei der kritischen Temperatur verschwindet und um so kleiner wird, je näher man derselben kommt, ist von Ostwald[1]) gezeigt worden. Es fragt sich aber, ob auch bei anderen Temperaturen der Betrag derselben vernachlässigt werden kann, was sich nur durch den Versuch entscheiden lässt. Wollte man etwa bei Salzen Löslichkeitsversuche in der Weise ausführen, dass man die Temperatur bestimmt, bei welcher sich aus einer Lösung von gegebener Konzentration der erste Krystall abscheidet, so würde man im allgemeinen vollkommen unrichtige Werte erhalten. Bei Flüssigkeiten scheinen jedoch die Verhältnisse anders zu liegen. Ein sicheres Kriterium dafür, ob die Lösung übersättigt war oder nicht, liefert die Beobachtung der Temperatur, bei der die trübe Lösung wieder klar wird. Fällt dieselbe mit der Temperatur der beginnenden Trübung zusammen, so kann man sicher sein, dass keine Übersättigung vorhanden war. Ich habe in allen Fällen gefunden, dass beide Temperaturen sehr nahe bei einander lagen. Wenn die Beobachtungsverhältnisse sehr günstig waren, betrug die Differenz nicht über 0·2°; in anderen Fällen war sie grösser, manchmal sogar grösser als 1°, doch waren das immer auch die Fälle, in denen die Beobachtung ungenau war, weil die Brechungsindices beider Flüssigkeiten nicht stark differierten, und demnach das erste Auftreten der Trübung schwer zu erkennen war. Eine kleine

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II², 349.

Differenz beider Temperaturen muss immer vorhanden sein; denn es wird eine gewisse Zeit dauern, ehe das Röhrchen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit die Temperatur des Bades angenommen hat. In keinem Fall aber war bei meinen Versuchen die Differenz so gross, dass sie sich nicht auf diese Ursache zurückführen liesse; daraus schliesse ich also, dass nie eine Übersättigung von erheblichem Betrage eintrat. Ich habe es daher für das Rationellste gehalten, das Mittel zu nehmen aus der Temperatur der beginnenden Trübung und derjenigen des Klarwerdens. — Es liegt mir übrigens vollkommen fern, zu behaupten, dass bei Lösungen von Flüssigkeiten keine Übersättigungserscheinungen vorkommen können; es stünde dies im Widerspruch mit den Erfahrungen bei allen anderen ähnlichen Vorgängen. Ich glaube vielmehr, dass ähnlich wie bei der Kondensation eines Dampfes[1]), kleine in der Flüssigkeit schwimmende Staubteilchen als Kerne für die Abscheidung wirken.

Versuchsanordnung.

Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise: Glasröhren von 6—11 mm äusserem Durchmesser und 1—2 mm Wandstärke wurden durch eine Lösung von Kaliumbichromat in Schwefelsäure, dann durch Salzsäure und endlich durch Auskochen mit Wasserdampf gereinigt, getrocknet und in Stücke von 6—8 cm Länge zerschnitten. Dieselben wurden an dem einen Ende zugeschmolzen, an dem anderen zu einer starkwandigen Kapillare ausgezogen. Das Einfüllen der Flüssigkeiten geschah durch einen kapillaren Trichter. Durch Wägung wurde die Menge der eingefüllten Flüssigkeiten bestimmt und hierauf die Kapillare abgeschmolzen. Ich achtete stets darauf, dass die eingeschlossene Luftmenge so klein wie möglich war; denn sonst kann durch Verdampfung des einen Bestandteiles eine nicht unbeträchtliche Änderung der Konzentration eintreten.

Zur Bestimmung der Temperatur, bei welcher die Abscheidung der zweiten Schicht beginnt, wurde das Röhrchen in einem Messinghalter in ein als Bad dienendes Becherglas von ungefähr vier Litern Inhalt gebracht, das je nach der zu bestimmenden Temperatur mit Wasser oder mit Paraffinöl gefüllt war. Das Röhrchen wurde dann, wenn die Löslichkeit mit der Temperatur zunahm, entweder im Bad oder über der freien Flamme so weit erhitzt, bis die Lösung vollständig homogen

[1]) Vgl. Aitken, Nature **23**, 195 u. 384 (1881). — R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **27**, 520 (1886).

geworden war. Dabei muss gut umgeschüttelt und darauf geachtet werden, dass auch der in der Kapillare befindliche Teil mit der übrigen Lösung vereinigt wird, was man am besten dadurch erreicht, dass man durch Erhitzen der Kapillare die Flüssigkeit aus derselben verjagt. Dann wurde zuerst durch rasche Abkühlung annähernd die Temperatur bestimmt, bei der die erste Trübung eintrat, hierauf die ausgeschiedene Flüssigkeit durch Erhöhung der Temperatur wieder gelöst und nun, nachdem die gesuchte Temperatur ungefähr bekannt war, durch sehr langsames Abkühlen unter fortwährendem Umrühren die Temperatur der beginnenden Trübung aufgesucht, hierauf wieder langsam erwärmt und die Temperatur, bei der die Flüssigkeit eben klar wird, bestimmt. Dies wurde wiederholt, bis beide Temperaturen viermal abgelesen waren. In den Fällen, in denen die Löslichkeit mit der Temperatur abnimmt, wurde natürlich umgekehrt verfahren.

Die Ausführung der Bestimmungen geschah also im wesentlichen in der von Alexejew angegebenen Weise, doch sind die von mir erhaltenen Daten jedenfalls erheblich genauer, weil ich ein grosses Flüssigkeitsbad anwandte, und weil ich nicht, wie Alexejew, nur die Temperatur der beginnenden Trübung bestimmte, sondern auch diejenige des Klarwerdens, und aus beiden das Mittel nahm, und endlich, weil die von mir benutzten Thermometer in halbe Decigrade geteilt waren, während Alexejew nur halbe Grade ablesen konnte.

Um die Empfindlichkeit der Beobachtung möglichst zu steigern, habe ich die ersten Versuche in einem Dunkelzimmer angestellt und auf das zu beobachtende Röhrchen mittels einer Linse den Lichtkegel eines Auerschen Gasglühlichtes geworfen. Auch habe ich durch teilweises Verdunkeln und eine ähnliche Anordnung wie die, welche R. v. Helmholtz zur Beobachtung der Nebelbildung angiebt[1]), die Genauigkeit zu erhöhen gesucht. Indes hat es sich gezeigt, dass man mit bedeutend grösserer Bequemlichkeit ungefähr den gleichen Genauigkeitsgrad erreicht, wenn man das vom Tageslicht oder einer Gasflamme gut beleuchtete Röhrchen gegen einen schwarzen Hintergrund betrachtet. In einigen Fällen habe ich versucht, durch Zusatz einer kleinen Menge eines Farbstoffes, der sich nur in der einen Schicht löst, die Empfindlichkeit zu erhöhen, allein ohne merklichen Erfolg.

Die von mir verwendeten Thermometer waren Instrumente aus Normalglas von Dr. H. Geisslers Nachfolger. Das eine reichte von 0° bis 100°, das andere von 100° bis 200°. Beide waren in Zwanzigstel-

[1]) Wied. Ann. **27**, 516 (1886).

grade eingeteilt und mit von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Instrumenten verglichen. Nur für die höchsten und tiefsten Temperaturen, die sich doch nur mit geringerer Genauigkeit bestimmen liessen, habe ich andere, ebenfalls kontrollierte Thermometer verwendet.

Die Präparate waren ausser dem Collidin, das ich selbst darstellte, von Kahlbaum bezogen und wurden, wenn es nötig schien, noch geprüft oder gereinigt, unter allen Umständen aber getrocknet und fraktioniert.

Was die Genauigkeit der Messungen betrifft, so dürfte der Fehler der Temperaturbestimmung in den gut zu beobachtenden Fällen höchstens $\pm 0{\cdot}2^0$ betragen; zuweilen ist die Genauigkeit grösser, manchmal auch wesentlich kleiner, namentlich bei den höchsten und tiefsten Temperaturen, weil sich hier die Temperatur des Bades nicht mehr so konstant erhalten lässt. Die Bestimmungen, die ich für Temperaturen unter -10^0 ausführte, haben nur approximativen Charakter. Die Beobachtung wird ungenau, wenn die Brechungsindices der Lösungen wenig voneinander abweichen. Auch kann es vorkommen, dass, wenn die spezifischen Volumina der beiden Schichten stark verschieden sind, die ausgeschiedenen Tröpfchen sich oben oder unten ansammeln, und dadurch die Homogenität gestört wird. Durch Umschütteln vor jeder Beobachtung kann man eine solche Störung verhindern oder abschwächen.

Ich muss hier noch eine sehr merkwürdige und rätselhafte Erscheinung erwähnen, die auch Guthrie[1]) bei der Untersuchung der Lösungen von Alkohol und Schwefelkohlenstoff aufgefallen ist. Bei der Mehrzahl der untersuchten Flüssigkeitspaare, und zwar am deutlichsten bei solchen, deren Untersuchung scharf und sicher ausführbar war, bei Phenol, Isobuttersäure, Triäthylamin und Wasser, sowie bei Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff, zeigt sich nach dem Erhitzen über die kritische Lösungstemperatur eine deutliche bläuliche Opaleszenz der Flüssigkeit. Dieselbe nimmt bei weiterer Temperatursteigerung ab, lässt sich aber oft 10^0 und manchmal noch höher über der kritischen Temperatur mit Sicherheit wahrnehmen und verschwindet bei weiterem Erhitzen ganz allmählich, ohne dass es möglich ist, irgend einen bestimmten Punkt anzugeben, bei dem dies eintritt. Wenn die Lösung von einer Temperatur an, bei der sie nicht mehr opalisierte, langsam abgekühlt wurde, so beobachtete ich folgendes: Allmählich, ohne dass man irgend einen Anfangspunkt angeben könnte, zeigte sich ein leichter bläulicher Schleier über die Flüssigkeit gebreitet, der beim Abkühlen

[1]) Phil. Mag. (5) **18**, 504 (1884).

immer dichter und deutlicher wurde. Doch verlor dabei die Lösung ihre Durchsichtigkeit nicht, es konnten z. B. durch das Röhrchen die Teilstriche des Thermometers mit vollständiger Schärfe gesehen werden. Bei weiterem Abkühlen trat dann, und zwar sehr präzis eine dicke milchige Trübung auf, und gleich darauf trennte sich die Lösung in zwei Schichten. Diese sonderbare Opaleszenz zeigte sich nur dann, wenn die Konzentration nicht weit von der kritischen entfernt war. Man könnte zunächst auf den Gedanken kommen, dass diese Opaleszenz durch Tröpfchen von minimaler Grösse hervorgerufen sei, und dass das erste Auftreten derselben als Punkt der beginnenden Abscheidung angesehen werden müsse und nicht der zweite Punkt, bei dem die milchige Trübung und die Trennung in zwei Schichten auftrat. Lehmann äussert sich in diesem Sinne[1]): „Vermutlich treten die Tröpfchen, welche später die Trübung bedingen, zunächst so ungemein fein auf, dass sie nur ähnlich wie sehr feiner Wasserdunst, Diffraktionserscheinungen erzeugen, ohne den Durchgang des Lichtes im allgemeinen zu stören." Abgesehen davon, dass man für den Anfang der Opaleszenz gar keinen bestimmten Punkt angeben kann, und dass, wenn man dies annähernd versuchen wollte, die so erhaltenen Punkte gar nicht zu der übrigen Kurve passen würden, halte ich die Annahme, dass die Opaleszenz von bereits ausgeschiedenen feinen Tropfen herrührt, auf Grund folgender Überlegung für sehr unwahrscheinlich: Wie Lord Kelvin[2]) gezeigt hat, ist der Dampfdruck über einer Flüssigkeit von der Krümmung ihrer Oberfläche abhängig und wächst bei einer konvexen Oberfläche mit der Krümmung. Demnach müssen kleine Tropfen von grösseren aufgezehrt werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Lösungen. Auf einem Wege, der dem von Warburg[3]) zum Beweise des Lord Kelvinschen Satzes eingeschlagenen ähnlich ist, lässt sich zeigen, dass kleine Tröpfchen leichter löslich sind als grosse. Es muss also eine Flüssigkeit, wenn sich kleine Tröpfchen aus ihr abscheiden, in Bezug auf grosse Tropfen übersättigt sein, und deshalb eine einmal eingetretene Abscheidung rasch zunehmen. Dies ist aber nicht der Fall, sondern erst weit unterhalb der Temperatur, bei der die Opaleszenz bemerkbar wird, tritt plötzlich eine sehr deutliche Trübung und gleich darauf eine Trennung in zwei Schichten ein. Diese sprungweise Art des Auftretens der Trübung steht mit den Forderungen der Theorie im Einklang. Ich halte also diesen Punkt und nicht den der beginnenden Opaleszenz, der

[1]) Molekularphysik I, 614. Leipzig 1888.
[2]) Proc. Roy. Soc. Edinb. **7**, 63 (1870).
[3]) Wied. Ann. **28**, 394 (1886).

sich gar nicht genau feststellen lässt, für den Punkt, wo die Abscheidung beginnt, und habe daher nur den ersteren bestimmt. Einen Versuch irgend einer anderen Erklärung der merkwürdigen Erscheinung wage ich nicht vorzubringen. — Ganz ähnliche Beobachtungen, die ebenfalls noch sehr der Aufklärung bedürfen, sind übrigens auch beim Dampf einer Flüssigkeit in der Nähe ihrer kritischen Temperatur gemacht worden [1]).

Einfluss des Druckes.

Das von mir angewendete Verfahren liefert die Löslichkeit nicht bei konstantem Druck, sondern bei dem Dampfdruck der betreffenden Lösung. Es muss daher untersucht werden, ob die so erhaltenen Werte von denjenigen abweichen, die unter konstantem Druck erhalten worden wären.

Van der Waals [2]) hat den Satz aufgestellt, dass alle Flüssigkeiten mit einander mischbar sind, wenn der Druck hoch genug steigt. Demnach könnte man geneigt sein, den Einfluss des Druckes für sehr gross zu halten. Dies ist er aber nicht. Eine Berechnung desselben ist auf Grund der Formeln von van der Waals nicht möglich.

Theoretische Betrachtungen, die auch die quantitative Seite der Erscheinung berücksichtigen, sind von F. Braun [3]) und J. J. Thomson [4]) mitgeteilt worden. Die Formel des ersteren giebt die Änderung der Löslichkeit durch Erhöhung des Druckes bei konstanter Temperatur an, diejenige Thomsons die Verschiebung der Gleichgewichtstemperatur bei konstanter Konzentration. Da wir letztere Grösse kennen lernen wollen, wenden wir J. J. Thomsons Formel an, die übrigens von der Formel Brauns nicht prinzipiell verschieden ist und sich auf dieselbe zurückführen lässt. Sie lautet:

$$\delta\Theta = p\,\frac{\Theta}{q}\cdot\frac{dV}{d\xi},$$

worin $\delta\Theta$ die Änderung der Gleichgewichtstemperatur durch den Druck p, Θ die absolute Temperatur, q die Lösungswärme, V das Gesamtvolumen und ξ die gelöste Menge bedeutet. Für Lösungen von Flüssigkeiten sind die zur Berechnung von $\delta\Theta$ notwendigen Daten nicht be-

[1]) Avenarius, Pogg. Ann. **151**, 306 (1874). — Wesendonck, Diese Zeitschrift **15**, 262 (1894).

[2]) Kontinuität, deutsche Übersetzung von Roth. S. 146. Leipzig 1881.

[3]) Wied. Ann. **30**, 250 (1887).

[4]) Applications of Dynamics to phys. and chem. S. 247. London 1888. Deutsche Übersetzung S. 291.

kannt. Eine Schätzung der Grössenordnung von $\delta\Theta$ wird dadurch möglich, dass wir die gleiche Grösse für feste Salze berechnen. Für Chlornatrium findet Thomson, dass die Sättigungstemperatur durch einen Druck von 100 Atmosphären um 4,4° erhöht wird. Man kann wohl annehmen, dass bei Lösungen von Flüssigkeiten in Bezug auf Wärmetönung und Volumenänderungen keine prinzipiell verschiedenen Verhältnisse herrschen, und dass demnach hier $\delta\theta$ ungefähr von der gleichen Grössenordnung sein wird. Bei der kritischen Lösungstemperatur wird die Lösungswärme 0, daraus darf man aber nicht etwa schliessen, dass dann $\delta\Theta$ unendlich wird. Die beiden Schichten werden hier identisch, folglich kann ihre Vermischung mit keiner Änderung des Gesamtvolumens verbunden sein, d. h. $\frac{dV}{dx}$ wird hier auch 0. Demnach bleibt $\delta\Theta$ endlich, welchem Grenzwert es sich aber nähert, lässt sich nicht voraussehen.

Wie man sieht, ist die Auskunft, welche theoretische Betrachtungen über den Einfluss des Druckes geben, recht unvollkommen. — Experimentell ist die Frage von Alexejew[1]) untersucht worden. Er ist zu dem Schluss gekommen, dass der Druck keinen merklichen Einfluss ausübt. — Ferner hat Kowalsky[2]) zur Prüfung des erwähnten Satzes von van der Waals ein Gemisch von Isobutylalkohol, Äthylalkohol und Wasser, das unter Atmosphärendruck bei 22,4° homogen wird, einem Druck von 600 bis 900 Atmosphären unterworfen und gefunden, dass unter diesen Umständen schon bei 19·5° vollkommene Mischbarkeit eintritt. Dagegen gelang es nicht, durch einen Druck von 1000 Atmosphären bei 15° ein Gemisch aus Isobutylalkohol und Wasser homogen zu machen, das unter Atmosphärendruck bei 18° bereits keine Trennung in zwei Schichten mehr zeigte. — Endlich hat Klobbie[3]) bei Mischungen aus Äther und Wasser einen merklichen Einfluss eines Druckes von 100 Atmosphären auf die Löslichkeit nachgewiesen, ohne jedoch dessen Grösse zu messen. — Diese Resultate stehen nicht in Widerspruch mit dem Satz von van der Waals, zeigen jedoch, dass es sich hier um enorm grosse Drucke handelt.

Weder die Theorie, noch das Experiment geben genug Anhaltspunkte zur Bildung eines sicheren und allgemeinen Urteils darüber, ob der Druck die erhaltenen Resultate merklich beeinflusst. Aus allem

[1]) Journal der russ. phys.-chem. Ges. (1) **13.** 558 (1882). — Mir ist nur das sehr kurze Referat im chem. Centralblatt (3) **13,** 328 zugänglich.

[2]) Compt. rend. **119,** 512 (1894).

[3]) Diese Zeitschr. **24,** 617 (1897).

geht aber doch als Ergebnis hervor, dass nur, wenn die Drucke sehr bedeutend sind, die dadurch bewirkte Änderung der Löslichkeit in Betracht kommt. Bei meinen Versuchen dürfte es sich in einigen extremen Fällen um Drucke von ungefähr 10 Atmosphären handeln, in der überwiegenden Mehrzahl aber um bedeutend kleinere. Wenn also manchmal auch die Änderung der Löslichkeit durch den Druck die Versuchsfehler etwas übersteigt, so ist der Einfluss doch nicht so gross, dass das Bild der Löslichkeitskurven dadurch irgendwie entstellt wird. Vorausgesetzt ist dabei natürlich, dass sich die an einigen Beispielen gewonnenen Resultate verallgemeinern lassen. Sollte dies jedoch nicht der Fall sein und wider alles Erwarten der Einfluss des Druckes sich als beträchtlich herausstellen, so verlieren damit die von mir gefundenen Daten noch nicht ihre Brauchbarkeit. Sie stellen eben dann nicht mehr die Löslichkeit unter konstantem Druck, sondern die Löslichkeit unter dem Druck des gesättigten Dampfes der betreffenden Lösung dar; sie sind aber alle unter dieser Bedingung bestimmt und demnach unter allen Umständen unter einander vergleichbar.

Definition der Konzentration.

Unter dem Begriff der Konzentration werden von verschiedenen Forschern sehr verschiedene Grössen verstanden, die bei sehr verdünnten Lösungen zusammenfallen, bei konzentrierteren aber stark von einander differieren. Die gebräuchlichsten Definitionen der Konzentration sind folgende:

1. als die in der Volumeneinheit der Lösung enthaltene Gewichtsmenge des einen Stoffes,

2. als das Verhältnis der Gewichtsmengen beider Stoffe,

3. als das Verhältnis der Gewichtsmenge des einen Stoffes zum Gesamtgewicht der Lösung.

Von R. Abegg[1]) sind die Vorzüge, welche sich auf Grund der osmotischen Lösungstheorie zu gunsten der Definition 2, also einer Definition nach dem Gewicht, anführen lassen, eingehend erörtert worden; über Definition 3. hat er sich nicht geäussert.

Für die Definitionen nach dem Gewicht, also für eine der beiden letzten, sprachen zunächst praktische Gründe. Denn da die Bestandteile abgewogen wurden, liess sich die Konzentration nach dem Gewicht unmittelbar berechnen, während zur Bestimmung der Konzentration

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 248 (1894).

nach dem Volumen noch eine Messung des spezifischen Gewichtes nötig gewesen wäre.

Ich habe wie Alexejew die dritte der angegebenen Definitionen zur Berechnung und graphischen Darstellung meiner Versuche angewendet, hauptsächlich deshalb, weil nur bei dieser eine Symmetrie in Bezug auf beide Bestandteile vorhanden ist. Wählt man eine der beiden anderen Definitionen, so muss man den einen Bestandteil der Lösung als den „gelösten Stoff" betrachten und ihm also eine bevorzugte Stellung geben, was durch nichts gerechtfertigt ist. Das ist nicht mehr der Fall, wenn man die dritte der angegebenen Definitionen annimmt. Ich habe die Werte der Konzentration der Bequemlichkeit wegen mit 100 multipliziert, also die Konzentration:

$$c = \frac{x}{x+y}\,100,$$

gesetzt, wobei x die Gewichtsmenge des einen, y diejenige des anderen Stoffes ist. Es ist dann freilich noch willkürlich, bei welchem der beiden Bestandteile man die Menge mit x bezeichnet, doch ist dies nur eine scheinbare Unterscheidung. Da nämlich

$$100 - c = \frac{y}{x+y}\,100,$$

so sieht man, dass je nachdem man den einen oder den anderen Stoff als „gelösten" betrachtet, d. h. seine Menge mit x bezeichnet, die Ordinaten nach oben oder nach unten zu zählen sind, ohne dass dadurch die Form der Kurve geändert wird. Für gleiche Mengen beider Stoffe nimmt c den Wert 50 an, liegt also in der Mitte zwischen den Werten für die reinen Stoffe. Demnach besteht bei dieser Art die Konzentration zu definieren vollständige Symmetrie in bezug auf beide Bestandteile.

Man könnte endlich denken, eine Rechnung nach Molekularprozenten sei rationeller als nach Gewichtsprozenten. Theoretisch ist daran nicht zu zweifeln; da aber die Molekulargewichte in konzentrierten Lösungen häufig mit der Konzentration veränderlich und in den meisten Fällen unbekannt sind, könnte eine derartige Umrechnung nicht ohne grosse Willkür ausgeführt werden. Wollte man aber die einfachen der chemischen Formel entsprechenden Molekulargewichte ohne weiteres einsetzen, so wäre das in keiner Weise gerechtfertigt; denn vom Wasser z. B. ist bekannt, dass es in den meisten Lösungsmitteln polymerisiert ist. Aus diesen Gründen habe ich für das beste gehalten, nur die direkt messbaren Gewichtsprozente mitzuteilen.

Tabellen.

In den nachfolgenden Tabellen stehen in der ersten Spalte unter c die Konzentrationen in Gewichtsprozenten, in der zweiten unter t_1 die Temperaturen der beginnenden Trübung, in der dritten unter t_2 die Temperaturen des Klarwerdens, in der vierten unter t das Mittel aus beiden, das nach dem oben Gesagten als der wahrscheinlichste Wert der Sättigungstemperatur zu betrachten ist. An sämtlichen Temperaturen ist die Korrektion für den Fehler des Thermometers und den herausragenden Faden angebracht. Die Temperaturen t_1 und t_2 habe ich auch mitgeteilt, weil man sich aus ihrer Differenz am leichtesten einen Begriff von der recht wechselnden Genauigkeit der einzelnen Messungen machen kann. Die Kurven sind in der Weise gezeichnet, dass die Konzentrationen als Ordinaten, die Temperaturen als Abscissen aufgetragen sind.

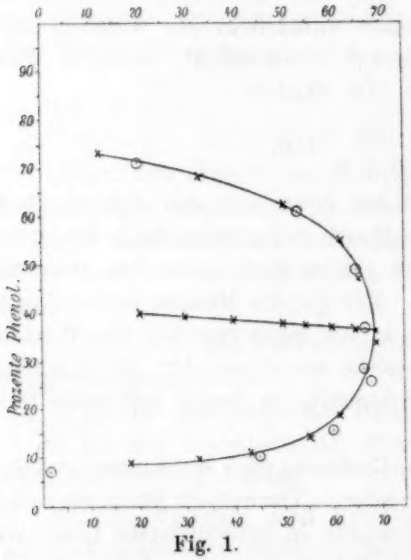


Fig. 1.

1. Phenol und Wasser.

Das untersuchte Präparat war synthetisches Phenol von Kahlbaum. Da das Phenol ausserordentlich hygroskopisch ist, habe ich nicht wie in allen anderen Fällen, den Gehalt an Phenol vor dem Versuch durch Abwägen, sondern nach dem Versuch durch Titration bestimmt. Ich wog das zugeschmolzene Röhrchen mit dem Inhalt, öffnete es hierauf, spülte die Lösung sorgfältig in einen Messkolben, trocknete das leere Röhrchen durch Erhitzen und wog es wieder mit dem abgeschnittenen Teil. Den Messkolben füllte ich mit Wasser

Tabelle 1.

c = Gewichtsprozente Phenol.

c	t_1	t_2	t	c	t_1	t_2	t
8·26	17·55	18·05	17·80	35·52	68·75	69·15	68·95
9·20	32·85	32·95	32·90	46·79	65·35	65·65	65·50
10·43	43·65	43·85	43·75	55·11	61·25	61·45	61·35
13·93	55·35	55·45	55·40	62·96	49·75	50·05	49·90
18·76	61·90	62·10	62·00	68·91	32·45	32·95	32·70
33·95	68·40	68·95	68·67	74·05	12·05	12·55	12·30

auf, nahm mit einer Pipette einen geeigneten Bruchteil seines Inhaltes heraus und titrierte den Gehalt in bekannter Weise durch Überführen des Phenols in Tribromphenol und jodometrische Bestimmung des überschüssigen Broms.

Die Löslichkeit des Phenols in Wasser ist auch von Alexejew gemessen worden. Ich habe die von ihm bestimmten Punkte mit dem Zeichen ⊙, die von mir bestimmten mit dem Zeichen × eingetragen. Es zeigt sich im allgemeinen eine befriedigende Übereinstimmung beider Messungsreihen, nur bei der kritischen Lösungstemperatur liegen die von Alexejew erhaltenen Werte etwas niedriger.

2. Propionitril und Wasser.

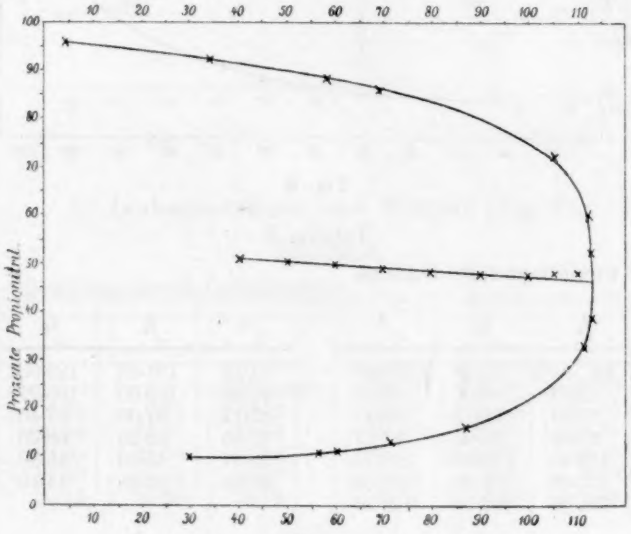


Fig. 2.

Tabelle 2.

c = Gewichtsprozente Propionitril.

c	t_1	t_2	t	c	t_1	t_2	t
9·01	bei — 6° noch nicht trüb			51·90	111·60	114·80	113·20
10·22	35·00	35·20	35·10	61·06	110·10	115·10	112·60
11·76	55·80	56·10	55·95	72·13	103·10	107·40	105·25
12·06	59·55	59·65	59·60	86·23	69·05	69·60	69·32
13·64	71·15	71·30	71·22	88·62	58·65	59·05	58·85
16·51	86·65	87·10	86·87	92·84	34·15	34·50	34·32
32·96	109·30	112·10	110·70	96·00	4·25	4·70	4·47
39·11	110·80	114·70	112·75				

3. Furfurol und Wasser.

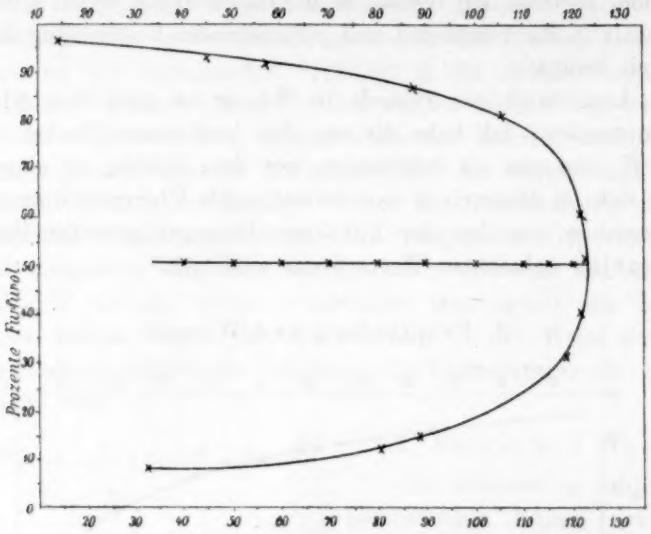


Fig. 3.

Tabelle 3.

c = Gewichtsprozente Furfurol.

c	t_1	t_2	t	c	t_1	t_2	t
7·08	bei — 12° keine Trübung			61·29	121·95	123·00	122·47
7·78	32·60	32·90	32·75	81·45	105.05	105·95	105·50
12·84	80·10	80·75	80·42	87·17	87·00	87·40	87·20
14·94	87·90	88·05	87·97	91·85	58·25	58·60	58·42
31·93	118·45	119·05	118·75	93·27	45·00	45·50	45·25
40·01	121·25	122·05	121·65	95·99	13·85	14·10	13·97
51·64	122·05	122·55	122·30				

4. Acetylaceton und Wasser.

Tabelle 4.

c = Gewichtsprozente Acetylaceton.

c	t_1	t_2	t	c	t_1	t_2	t
14·87	26·30	27·80	27·05	47·39	87·15	87·35	87·25
16·19	33·60	34·40	34·00	57·96	87·05	87·20	87·12
18·05	40·50	41·30	40·90	68·21	85·45	85·65	85·55
22·19	56·05	56·85	56·45	79·41	79·30	79·55	79·42
29·42	74·15	74·85	74·50	90·08	57·50	57·80	57.65
32·65	78·35	78·80	78·57	93·14	44·05	44·45	44·25
39·68	84·20	84·40	84·30	95·81	32·30	22·00	21·65

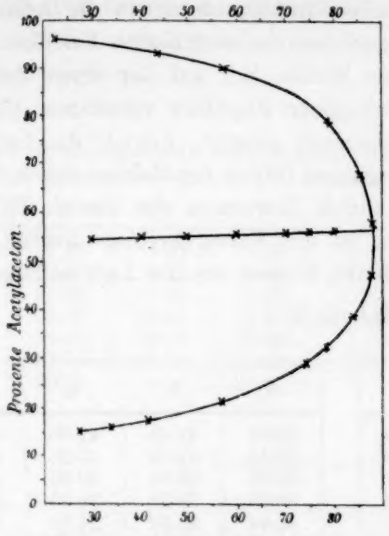


Fig. 4.

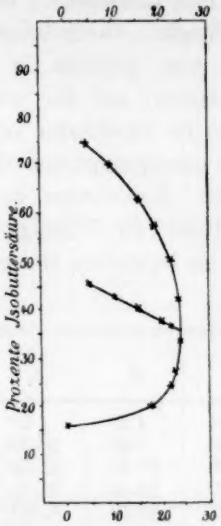


Fig. 5.

5. Isobuttersäure und Wasser (Fig. 5).

Tabelle 5.

c = Gewichtsprozente Isobuttersäure.

c	t_1	t_2	t	c	t_1	t_2	t
10·4	bei −12° noch keine Trübung			42·13	23·50	23·70	23·60
15·81	− 0·95	+ 0·75	− 0·10	49·82	21·45	21·70	21·57
20·00	16·90	17·20	17·05	57·20	18·15	18·45	18·30
24·73	21·05	21·40	21·22	62·57	15·00	15·10	15·05
27·06	21·95	22·45	22·20	70·23	8·15	8·60	8·37
34·00	24·15	24·50	24·32	74·32	4·15	4·65	4·40

6. Hexan und Methylalkohol.

Es muss hier grosse Sorgfalt darauf verwendet werden, die Präparate vollkommen wasserfrei zu erhalten. Das Hexan (aus Propyljodid dargestellt, von Kahlbaum) wurde über Chlorcalcium getrocknet, dann zweimal über Natrium fraktioniert. Der Methylalkohol, reinstes Präparat des Handels, wurde zur vollständigen Reinigung mit Jod und Natronlauge behandelt, abdestilliert, mit Ätzkalk getrocknet, über entwässertem Baryumhydroxyd und endlich über Natrium destilliert. Die Flaschen, in denen die Präparate aufbewahrt wurden, standen immer unter dem Exsikkator.

Das Einfüllen in die Versuchsröhrchen, aus denen die letzte Spur Feuchtigkeit durch längeres Liegenlassen im evakuierten Exsikkator entfernt war, geschah in folgender Weise: Ein auf der einen Seite geschlossenes, auf der anderen mit einer Kapillare versehenes Glasrohr wurde im Exsikkator in die Flüssigkeit gestellt, hierauf die Luft teilweise ausgepumpt und durch langsames Öffnen des Hahnes das Röhrchen gefüllt. Aus diesem liess sich durch Erwärmen des oberen Teils mit der Hand die Flüssigkeit leicht in die Versuchsröhren treiben, ohne dass sie irgendwie Gelegenheit hatte, Wasser aus der Luft aufzunehmen.

Tabelle 6.

c = Gewichtsprozente Hexan.

c	t_1	t_2	t	c	t_1	t_2	t
24·04	4·20	4·70	4·45	69·59	42·45	42·60	42·52
26·40	9·60	10·30	9·95	77·11	42·70	43·00	42·85
32·25	21·40	21·95	21·67	86·24	39·85	40·25	40·05
34·40	24·30	24·75	24·52	90·35	36·30	36·90	36·60
40·61	32·20	32·60	32·40	95·44	23·60	24·30	23·95
50·40	39·00	39·35	39·17	96·65	14·95	15·50	15·22
58·67	41·00	41·20	41·10	96·98	8·40	9·60	9·00
63·56	41·75	41·90	41·82				

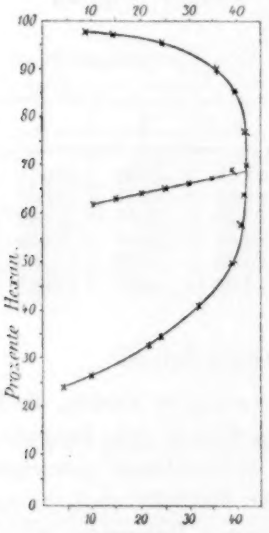


Fig. 6.

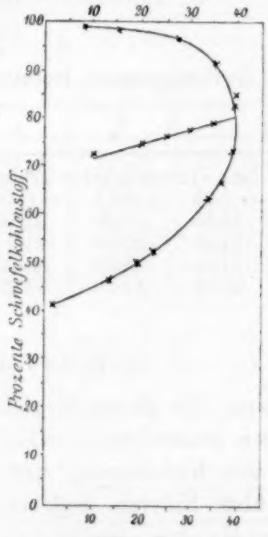


Fig. 7.

7. Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol.

Der Schwefelkohlenstoff wurde über Kalomel und dann über Ätzkalk destilliert, mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich über Natrium

destilliert. Die Reinigung des Methylalkohols, die Behandlung und Einfüllung der Flüssigkeit geschah in der gleichen Weise wie bei Hexan und Methylalkohol.

Tabelle 7.

c = Gewichtsprozente Schwefelkohlenstoff.

c	t_1	t_2	t	c	t_1	t_2	t
41·35	1·45	1·90	1·68	84·49	39·80	40·05	39·92
46·98	13·45	14·15	13·80	86·44	39·75	40·00	39·87
49·90	18·25	19·00	18·62	92·41	36·20	36·50	36·35
52·22	22·15	22·65	22·40	96·19	26·65	97·00	26·82
62·94	34·10	34·30	34·20	97·68	16·00	16·20	16.10
66·03	36·15	36·50	36·32	98·36	7·95	8·60	8·27
73·61	38·75	39·00	39·87				

8. Resorcin und Benzol.

Das Resorcin hatte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 110°. Das Benzol (krystallisierbar, thiophenfrei) war durch Stehen über Chlorcalcium und Destillieren über Natrium getrocknet worden. — Beide Präparate wurden im Exsikkator aufbewahrt Ich konnte beim Einfüllen des Resorcins nicht so verfahren, wie bei den vorausgehenden Versuchsreihen, sondern musste es in die Versuchsröhren bringen, bevor das Ende derselben kapillar ausgezogen war. Das Benzol dagegen wurde erst, nachdem dies geschehen war, in der gleichen Weise eingefüllt wie Hexan und Methylalkohol.

Viele von den untersuchten Lösungen sind übersättigt in Bezug auf festes Resorcin. Man muss deshalb zuerst die letzten Spuren der Krystalle durch Erhitzen zerstören, dann kann die Ausführung der Messung genau in der gleichen Weise wie in den anderen Fällen geschehen. Nur in den äussersten der von mir bestimmten Punkte, bei denen die Abscheidungstemperatur verhältnismässig tief lag, war Vorsicht und langsames Abkühlen notwendig, um die Bildung festen Resorcins zu verhindern.

Tabelle 8.

c = Prozente Resorcin.

c	t_1	t_2	t	c	t_1	t_2	t
4·75	60·85	61.00	60·92	61·70	104·10	104·75	104·42
6·97	71·00	71·30	71·15	65·76	100·10	100·50	100·30
13·97	91·95	92·35	92·15	74·39	80·00	80·50	80·25
24·74	105·00	105·55	105·27	77·64	69·50	70·25	69·87
37·44	108·85	109·05	108·95	83·46	38·95	39·75	39·35
48·04	108·80	109·10	108·95				

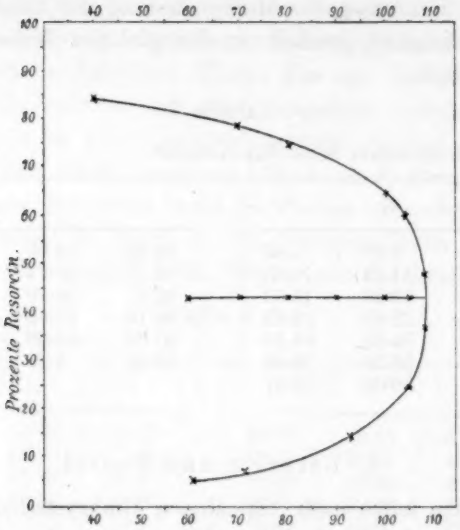


Fig. 8.

9. Methyläthylketon und Wasser.

Die Bestimmungen lassen sich bei diesem Flüssigkeitspaar nur ungenau ausführen, weil die Brechungsexponenten beider Lösungen nur

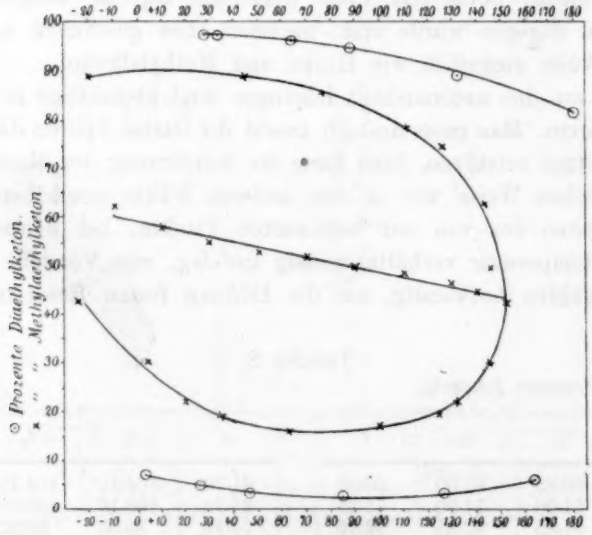


Fig. 9.

wenig voneinander verschieden sind, und weil das Keton sich leicht

oben ansammelt. Die Messungen unter 0° sind nur approximativ ausgeführt durch Einstellen der Röhre in verschiedene Kältemischungen, sie haben nur den Zweck, das Bild für den allgemeinen Verlauf der Löslichkeitskurve zu vervollständigen.

Wir begegnen hier zum erstenmal der interessanten Erscheinung eines Minimums der Löslichkeit bei einer gewissen Temperatur. Die notwendige Folge davon ist, dass es Lösungen giebt, die zuerst beim Erhitzen trüb, bei weiterem Erhitzen aber wieder klar werden, und dass also zu einer Konzentration zwei Sättigungstemperaturen gehören können.

Tabelle 9.

c = Gewichtsprozente Methyläthylketon.

c	t_1	t_2	t	c	t_1	t_2	t
15·44	keine Trübung			50·49	145·0	146·6	145·8
16·41	62·5	61·9	62·2	62·56	142·0	143·2	142·6
	98·9	99·6	99·3	74·52	126·1	127·6	126·8
19·52	35·3	34·7	35·0	79·59	110·8	114·4	112·6
	123·4	124·4	123·9	86·01	bei — 32° nicht gelöst		
22·45	21·0	20·1	20·6		78·1	78·9	78·5
	131·4	133·4	132·4	89·40			ca. — 19
30·20	2·5	0·7	1·6		43·3	44·3	43·8
	144·2	146·0	145·1	90·90	keine Trübung		
42·55			ca. — 25				
	150·0	151·8	150·9				

10. Diäthylketon und Wasser.

Die Genauigkeit der Messungen ist hier aus den gleichen Gründen wie beim Methyläthylketon nicht gross. Die kritische Temperatur habe ich nicht erreichen können.

Tabelle 10.

c = Gewichtsprozente Diäthylketon.

c	t_1	t_2	t	c	t_1	t_2	t
2·55	keine Trübung			81·23			ca. 180
3·30	43·2	42·7	42·9	88·55	130	131·2	130·6
	82·5	83·1	82·8	94·36	88·6	89·4	89·0
4·09	28·7	28·1	28·4	95·81	64·8	65·3	65·0
	124·0	124·4	124·2	97·72	33·2	33·8	33·5
6·39	3·2	2·8	3·0	97·81	28·5	29·3	28·9
	161·7	162·5	162·1				

11. Triäthylamin und Wasser.

Für die Löslichkeiten dieser beiden Körper hat F. Guthrie[1]) eine Kurve von sehr überraschender Gestalt erhalten, die in Fig. 10 punk-

[1]) Phil. mag. (5) **18**, 31 (1884).

tiert eingezeichnet ist. Eine einfache Überlegung zeigt aber, dass eine Kurve von dieser Form die gegenseitige Löslichkeit von zwei Flüssigkeiten nicht wiedergeben kann und mit Guthries eigenen Angaben in Widerspruch steht. Er sagt selbst, dass unterhalb 18° beide Flüssigkeiten vollkommen mischbar werden, dass dagegen oberhalb dieser Temperatur zwei Schichten von verschiedener Zusammensetzung mit einander im Gleichgewicht stehen. Folglich müssen bei Temperaturen über 18° immer zwei Konzentrationen zu einer Temperatur gehören, d. h. die Kurve muss von jeder Ordinate zweimal geschnitten werden. Dies ist bei der von Guthrie mitgeteilten Kurve nicht der Fall, wohl aber bei der Kurve, welche meine Messungen darstellt. Letztere ist in Fig. 10 ebenfalls eingezeichnet. Die von mir bestimmten Punkte sind durch das Zeichen ×, die von Guthrie angegebenen durch das Zeichen ⊙ dargestellt. Wie man sieht, fallen beide Kurven bei niederen Konzentrationen des Triäthylamins vollkommen zusammen, bei mittleren sind nur kleine Abweichungen vorhanden, dagegen nehmen die Kurven bei höheren Konzentrationen einen ganz verschiedenen Verlauf.

Worin diese Verschiedenheit der Resultate ihren Grund hat, vermag ich nicht anzugeben. Am ehesten könnte man an eine Verunreinigung des Präparates denken, wenn auch diese Annahme so vollkommen abweichende Löslichkeitsverhältnisse schwer begreiflich macht. Ich habe das Präparat von Kahlbaum bezogen, mit Kali getrocknet, durch Fraktionieren gereinigt und die Reinheit durch Titration mit Salzsäure geprüft. Wie Guthrie angiebt, stammte sein Präparat ebenfalls von Kahlbaum und war auf die gleiche Weise gereinigt und geprüft worden. Es ist demnach nicht recht einzusehen, woher die vollkommene Verschiedenheit der Resultate kommt. Ich möchte aber noch einmal ausdrücklich hervorheben, dass nur die von mir erhaltene Kurve theoretisch möglich ist.

Die Löslichkeitskurve des Triäthylamins ist ungemein auffallend und vollkommen verschieden von den anderen bisher mitgeteilten Kurven. Es existiert hier auch eine kritische Temperatur bei ungefähr 18°, dieselbe bildet aber nicht, wie in den anderen Fällen, eine Grenze oberhalb welcher eine Koëxistenz der beiden flüssigen Phasen nicht mehr möglich ist; hier sind die Verhältnisse gerade umgekehrt, denn unterhalb 18° werden die Lösungen homogen. Man kann diese Temperatur als untere kritische Lösungstemperatur bezeichnen. Ferner ist auffallend, dass innerhalb eines sehr grossen Konzentrationsintervalls die Kurve fast geradlinig und vertikal verläuft. Hier ist also die Konzentration für Temperaturänderungen ungemein empfindlich. Man kann

sich davon leicht überzeugen, indem man ein mit einer Lösung von Wasser und Triäthylamin in ungefähr gleicher Menge gefülltes Röhrchen mit der Hand berührt: die berührte Stelle wird dann sofort trüb. Diese Empfindlichkeit gegen Temperaturänderungen hat Guthrie studiert und versucht, Anwendungen davon zu machen. Mittels einer zwischen zwei Glasplatten eingeschlossenen Lösung hat er eine auf Temperaturdifferenzen sehr fein reagierende Platte hergestellt, welche ein Abbild der darauf gelegten Hand oder des Spektrums liefert. Auch hat er die Verwendung derartiger Lösungen zu Fieberthermometern vorgeschlagen.

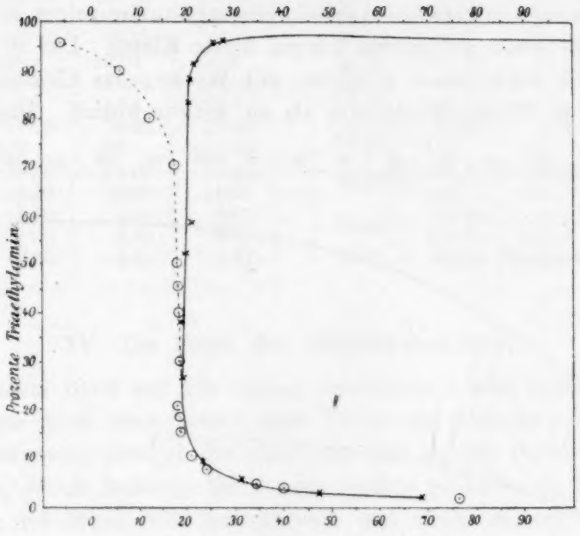


Fig. 10.

Tabelle 11.

c = Gewichtsprozente Triäthylamin.

c	t_1	t_2	t	c	t_1	t_2	t
0·97	bis 180° keine Trübung			68·65	20·55	20·40	20·47
1·70	69·40	69·00	69·20	83·96	20·60	20·40	20·50
3·08	46·10	45·85	45·97	89·71	20·65	20·40	20·52
5·61	30·95	30·60	30·77	92·37	20·45	21·00	21·22
8·46	23·35	22·95	23·15	95·51	25·95	25·60	25·77
25·80	18·75	18·70	18·72	96·11	26·85	26·10	26·47
37·25	18·80	18·70	18·75		130	160	ca. 145
51·81	19·50	19·45	19·47	98·36	bis 180° keine Trübung		

Die Kurve biegt sowohl oberhalb wie unterhalb des nahezu vertikalen Gebietes äusserst scharf um, um gleich darauf in fast horizontaler Richtung weiter zu verlaufen. Der obere Ast neigt sich bei höherer Temperatur schwach nach unten, bei dem unteren dagegen konnte ich kein Minimum finden.

12. β-Collidin und Wasser.

Von den Basen der Pyridin- und Chinolinreihe ist bekannt, dass ihre wässerigen Lösungen beim Erhitzen durch Abscheidung des gelösten Stoffes trüb werden. Wegen dieses Verhaltens glaubte ich, dass diese Substanzen interessante Löslichkeitsverhältnisse zeigen würden, und suchte daher einen geeigneten Körper dieser Klasse. Das α-Pikolin erwies sich als vollkommen mischbar mit Wasser, das Chinolin dagegen wie auch das Tetrahydrochinolin als zu schwer löslich. Dagegen fand

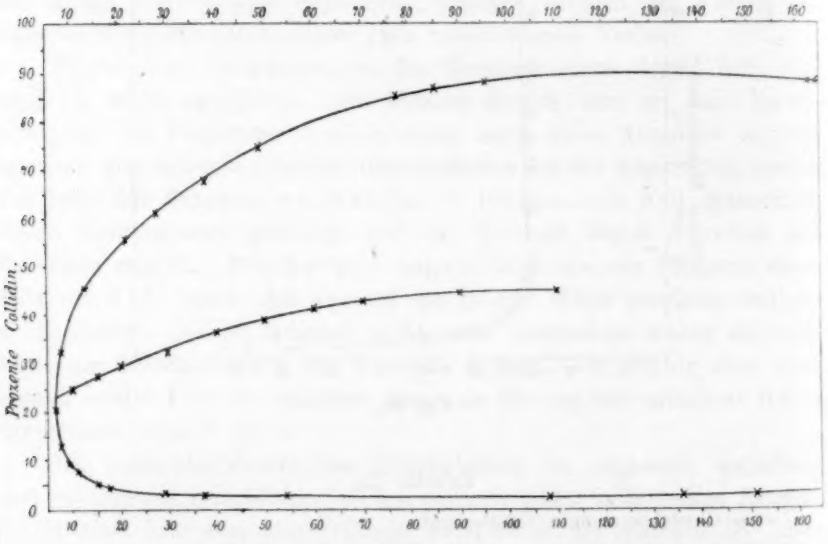


Fig. 11.

ich eine brauchbare Substanz im symmetrischen Trimethylpyridin, dem β-Collidin. Ich stellte es nach der von Hantzsch[1]) angegebenen Methode dar durch Kondensation von Acetessigester mit Aldehydammoniak, Oxydation des gebildeten Dihydrocollidindicarbonsäureesters, Verseifung und Abspaltung der Base durch Destillation mit Kalk.

[1]) Lieb. Ann. **215**, 32 (1882).

Die Lösungen von Collidin in Wasser haben ebenfalls eine untere kritische Lösungstemperatur bei + 6°. Die Löslichkeiten nehmen aber nicht immer weiter ab, je höher die Temperatur steigt, sondern die beiden Kurvenäste wenden sich bei höheren Temperaturen, wenn auch zunächst ausserordentlich langsam, wieder einander zu.

Tabelle 12.

c = Gewichtsprozente Collidin.

c	t_1	t_2	t	c	t_1	t_2	t
1·35	keine Trübung			33·16	7·35	7·10	7·22
1·75	54·55	53·95	54·25	45·97	12·75	12·60	12·68
	107·7	108·3	108·0	55·82	21·25	21·05	21·15
2·16	36·50	36·15	36·32	60·96	27·50	27·10	27·30
	135·9	137·1	136·5	68·12	37·40	37·15	37·27
2·73	28·30	27·85	28·07	74·97	49·30	48·90	49·10
	153·2	154·4	153·8		bei 195° nicht gelöst		
4·18	17·25	16·95	17·10	85·22	77·30	76·40	76·85
	182	198	ca. 190		165	181	ca. 173
4·78	15·20	15·00	15·10	87·29	84·50	83·00	83·75
6·71	11·20	10·95	11·07		166	162	164
8·58	9·10	8·85	8·97	87·60	96·60	94·40	95·50
13·76	7·05	6·85	6·95		163·2	162·2	162·7
21·18	6·55	6·30	6·42	90·19	keine Trübung		

IV. Die Form der Löslichkeitskurve.

Bei einem Blick auf alle bisher erhaltenen Löslichkeitskurven von Flüssigkeiten wird man sofort eine Form als typische und weitaus häufigste erkennen, nämlich die einer ungefähr an eine Parabel erinnernden Kurve, deren konvexe Seite nach rechts gekehrt ist; der untere Ast steigt, der obere fällt fortwährend, und beide vereinigen sich im kritischen Punkt. Unter den von mir untersuchten Beispielen zeigen diese Form: Phenol, Propionitril, Furfurol, Acetylaceton, Isobuttersäure und Wasser, Hexan und Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol, Resorcin und Benzol, also acht Flüssigkeitspaare. Wenn man alle vorliegenden über ein grösseres Gebiet ausgedehnten Untersuchungen der gegenseitigen Löslichkeit von Flüssigkeiten zusammenfasst, so findet man diesen Typus in 20 von den 29 überhaupt untersuchten Fällen; er ist also weitaus der häufigste. Dazu kommen noch verschiedene, nur qualitativ untersuchte Flüssigkeitspaare, von denen bekannt ist, dass beim Abkühlen ihrer homogenen Lösungen Trübung und Trennung in zwei Schichten eintritt, bei denen also ein ähnlicher Verlauf der Löslichkeitskurve als höchst wahrscheinlich anzunehmen ist, nämlich Wasser und normale Buttersäure, Wasser und *p*-Nitrophenol,

Ameisensäure und Benzol, Mandelsäure und Xylol[1]), Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd[2]).

Diesem Typus schliessen sich unmittelbar die Fälle an, in denen ebenfalls eine obere kritische Temperatur existiert, in denen aber im unteren Ast ein Minimum oder im oberen ein Maximum auftritt. Beide Erscheinungen scheinen in keiner Abhängigkeit von einander zu stehen, jedenfalls treten sie nicht notwendig bei der gleichen Temperatur auf. Derartige Fälle sind drei mit Sicherheit bekannt: sekundärer Butylalkohol, Isobutylalkohol[3]) und Methyläthylketon in Kombination mit Wasser; höchst wahrscheinlich sind dazu auch Amylalkohol[3]) und Diäthylketon mit Wasser zu rechnen, wenn es auch hier nicht gelungen ist, die kritische Lösungstemperatur zu erreichen. Vielleicht gehört auch Äther mit Wasser hieher.

Das Gegenbild zu diesen beiden Typen ist nur durch drei Flüssigkeitspaare vertreten, nämlich die drei organischen Basen Diäthylamin, Triäthylamin und symmetrisches Collidin in Kombination mit Wasser. Analog verhält sich das Nikotin, über dessen Löslichkeit in Wasser jedoch keine Messungen, sondern nur qualitative Versuche von Le Chatelier[4]) vorliegen. In diesen Fällen zeigte sich eine untere Grenze für die Koëxistenz von zwei flüssigen Schichten, also eine untere kritische Temperatur; die Löslichkeitskurve kehrt ihre konvexe Seite nach links.

Beim Diäthylamin ist die kritische Temperatur sehr hoch gelegen, und deshalb sind von Guthrie nur wenige Punkte der Kurve bestimmt worden. In den anderen Fällen, in denen die Kurve weiter verfolgt wurde, gehen die Äste nicht um so weiter aus einander, je mehr die Temperatur steigt, sondern sie scheinen sich nach Erreichung eines Maximums im oberen, eines Minimums im unteren Ast wieder einander zuzuwenden. Beim Triäthylamin ist das Maximum im oberen Ast von mir beobachtet worden, das Minimum im unteren wird durch den ausserordentlich flachen Verlauf der Kurve sehr wahrscheinlich; beim Collidin habe ich sowohl das Maximum als das Minimum gefunden. Es liegt nun sehr nahe, anzunehmen, dass die Äste der Löslichkeitskurven mit steigender Temperatur einander näher kommen, um schliesslich in einander überzugehen, dass also auch eine obere kritische Temperatur existiert. Denn da alle Gase vollkommen mit einander mischbar

[1]) Lehmann, Molekularphysik I, Seite 270.
[2]) Pictet, Compt. rend. **100**, 329 (1885).
[3]) Alexejew, loc. cit.
[4]) Compt. rend. **100**, 441 (1885).

sind, muss auch bei Flüssigkeiten, bevor sie in den kritischen Zustand übergehen, einmal vollkommene Löslichkeit eintreten. Daraus folgt also mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Löslichkeitskurven der Flüssigkeitspaare mit einer unteren kritischen Temperatur geschlossen sind.

Betrachtet man die Kurve, die ich für Methyläthylketon und Wasser gefunden habe (Fig. 9, Seite 458), so sieht man sofort, dass die wahrscheinlichste Ergänzung des noch fehlenden Teiles ebenfalls auf eine geschlossene Kurve führt, die ungefähr die Form einer Ellipse hat; ähnliches gilt vom Diäthylketon, Isobutylalkohol und Amylalkohol.

Dies legt die Vermutung nahe, es könnten alle Löslichkeitskurven von Flüssigkeiten geschlossene Kurven sein. Es wäre dann mehr vom Zufall abhängig, zu welcher von den drei erwähnten Typen eine Kurve gehört, je nachdem der obere oder der untere Teil oder ein grösseres Stück in das Bereich der bequem zugänglichen Temperaturen fällt. Wenn diese Hypothese auch noch sehr der weiteren Stütze durch das Experiment bedarf, so hat sie doch viel verlockendes, weil sie die Möglichkeit bietet, die verschiedenen Formen der Löslichkeitskurven, die beobachtet worden sind, auf einen einzigen Typus zurückzuführen.

Nur in einem Fall ist das nicht möglich, nämlich bei der von Alexejew angegebenen Kurve für Lösungen von sekundärem Butylalkohol und Wasser. Fig. 12 zeigt den Verlauf der Kurve. Im oberen

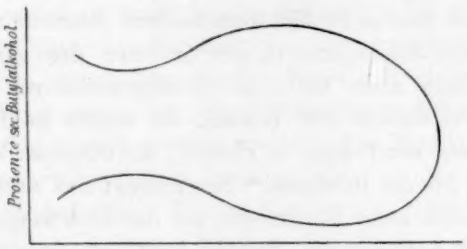


Fig. 12.

Teil gleicht sie ganz der Kurve der übrigen Alkohole und der Ketone, aber unterhalb des Minimums, bez. Maximums zeigt sie noch einmal einen Richtungswechsel, und zwar in beiden Ästen. Dieselben gehen also um so weiter aus einander, je tiefer die Temperatur sinkt. Ich glaube jedoch, dass man dieser ganz vereinzelt dastehenden Beobachtung nicht gar zu viel Gewicht beilegen soll, denn ihre Zuverlässigkeit ist doch nicht so ganz sicher, da sie an einem schwer zu reinigenden Präparat und bei tiefen Temperaturen ausgeführt wurde.

V. Theoretische Betrachtungen.

Giebt es eine zusammenhängende Löslichkeitskurve?

Während Alexejew und die Mehrzahl der Forscher, die sich mit dem Gegenstand beschäftigt haben, ohne weitere Begründung angenommen haben, dass die Daten für die gegenseitige Löslichkeit zweier Flüssigkeiten auf einer zusammenhängenden Kurve liegen, ist in letzterer Zeit von W. D. Bancroft[1]) und von Aignan und Dugas[2]) die Ansicht vertreten worden, dass es sich um zwei Löslichkeitskurven handelt, die sich im kritischen Punkt unter einem Winkel schneiden.

Letztere Anschauung gründet sich auf die Annahme, dass die Löslichkeitskurve eines Körpers A in einem anderen Körper B prinzipiell verschieden sei von der Löslichkeitskurve von B in A, dass demnach zwei verschiedene Kurven existieren, die wohl in einem Punkt zusammen treffen, aber nicht in einander übergehen können. Es wird also von der Voraussetzung ausgegangen, dass in einer Lösung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff ein wesentlicher Unterschied besteht, und dass beide nie ihre Rolle vertauschen können. Die Unterscheidung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff ist entstanden durch die Betrachtung der verdünnten Lösungen. Da sehr viele Sätze über Lösungen nur dann Geltung haben, wenn der eine Stoff dem anderen gegenüber stark überwiegt, so ist es hier vollkommen gerechtfertigt, den beiden Stoffen verschiedene Bezeichnungen zu geben und den einen das Lösungsmittel, den anderen den gelösten Stoff zu nennen. Man kann auch bei dem Gleichgewicht von zwei flüssigen Schichten, wie bei Phenol und Wasser, die untere an Phenol reichere Lösung als „Lösung von Wasser in Phenol", die obere an Wasser reichere als „Lösung von Phenol in Wasser" bezeichnen; nur darf man in diese Bezeichnungen nicht mehr hineinlegen als das Überwiegen der Konzentration des einen Bestandteils. Daraus folgt dann von selbst, dass im Gebiet höherer Konzentrationen eine Unterscheidung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel nicht mehr berechtigt ist. Zu was für Konsequenzen die Annahme eines prinzipiellen Unterschiedes zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff führt, zeigt unter anderem die von Bancroft[1]) geäusserte Ansicht, dass auch zwei vollkommen mischbare Flüssigkeiten eine ganz bestimmte Löslichkeit in einander haben können, wovon man aber natürlich nichts bemerkt.

---

[1]) Journ. of phys. Chemie **1**, 143 (1896).
[2]) Compt. rend. **125**, 498 (1897).

Macht man einen derartigen Unterschied nicht, so besteht gar kein Grund, die Löslichkeitskurve nicht als eine einheitliche zusammenhängende Kurve zu betrachten; sie stellt eben das Gleichgewicht zwischen den beiden flüssigen Schichten in seiner Abhängigkeit von der Temperatur dar. Knicke können bei Löslichkeitskurven nur dann vorkommen, wenn eine Phase sich sprungweise mit der Temperatur ändert, oder wenn eine neue Phase auftritt, wie bei der Zersetzung von Hydraten oder in ähnlichen Fällen. In dem vorliegenden Fall tritt aber nichts derartiges ein, alles verläuft vielmehr vollkommen kontinuierlich, und deshalb kann die Kurve im kritischen Lösungspunkt keinen Knick zeigen.

Ebenso wenig wie theoretische Betrachtungen geben die Experimente irgend einen Anhaltspunkt für die Behauptung, dass es sich um zwei unter einem Winkel zusammentreffende Löslichkeitskurven handelt. Gerade in der Nähe des kritischen Punktes verlaufen die Kurven vollkommen regelmässig und nur, wenn man besonders ungünstige Beobachtungen auswählt oder den Thatsachen Gewalt anthut, kann man eine Andeutung eines Knickes finden.

Anwendung der Thermodynamik.

Die Thermodynamik liefert die bekannte Beziehung, dass der Differenzialquotient der Löslichkeit nach der Temperatur das umgekehrte Vorzeichen hat wie die „letzte" Lösungswärme[1]), d. h., die Wärmemenge, welche beim Auflösen der Substanz in ihrer gesättigten Lösung entwickelt wird. Da dieser Satz in der Regel auf Grund von Voraussetzungen abgeleitet wird, die nur für verdünnte Lösungen gelten, so möchte ich hier besonders auf die von van der Waals[2]), van Deventer[3]) und Duhem[4]) gegebenen Beweise desselben hinweisen, die von obigen Annahmen frei sind. Ferner lässt sich der Satz aus einem der allgemeinsten und wichtigsten Prinzipe der Physik, dem Prinzip der kleinsten Wirkung[5]), herleiten.

Demnach wird immer, wenn die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, wie das bei den meisten Substanzen der Fall ist, Wärmeaufnahme bei der Lösung stattfinden, im anderen Fall Wärmeentwickelung;

[1]) Vgl. van Deventer und van de Stadt, Diese Zeitschr. **9**, 45 (1892).
[2]) Roozeboom, Récueil des trav. chim. des Pays-Bas **5**, 343 (1886).
[3]) Diese Zeitschr. **2**, 92 (1888).
[4]) Traité élémentaire de mécanique chimique, S. 181. Paris 1897.
[5]) Helmholtz, Borch.-Crelle Journal **100**, 137 und 213, ges. Abh. III, 203 (1886). — Braun, Wied. Ann. **33**, 337 (1888).

hat die Löslichkeit irgendwo ein Maximum oder Minimum, so muss in diesem Punkt die letzte Lösungswärme Null werden. Bei der kritischen Lösungstemperatur wird die Tangente der Löslichkeitskurve vertikal, der Differenzialquotient der Löslichkeit nach der Temperatur also unendlich gross. Daraus darf man aber nicht etwa schliessen, dass in diesem Punkt auch die Lösungswärme unendlich werden muss, sie wird im Gegenteil gleich Null; denn das Vermischen von zwei identischen Phasen kann von keiner Wärmetönung begleitet sein.

Für die Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur können wir nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik auf einem von van Deventer und van de Stadt[1]) angegebenen Weg eine Gleichung finden.

Wir wenden auf das Gleichgewicht zwischen den beiden Schichten die bekannte thermodynamische Beziehung:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$$

an, worin p den osmotischen Druck, T die Temperatur, s die Entropie und v das Volumen bedeuten soll. Da wir es nach der Phasenregel mit einem vollständig heterogenen Gleichgewicht zu thun haben, ist die Konzentration und folglich auch der osmotische Druck vom Volumen unabhängig; demnach können wir bei konstantem T integrieren und erhalten:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{-q + pu}{u};$$

q bedeutet hier die „integrale" Lösungswärme[1]), u die Differenz zwischen dem spezifischen Volumen der zu lösenden Flüssigkeit und demjenigen ihrer gesättigten Lösung und demnach pu die beim Lösungsvorgang, wenn er umkehrbar geleitet wird, geleistete osmotische Arbeit.

Hier wie im folgenden soll durch das Symbol des totalen Differenzialquotienten bezeichnet werden, dass die Änderungen unter der Bedingung vor sich gehen, dass die Lösungen gesättigt bleiben.

Der osmotische Druck hängt von der Konzentration und von der Temperatur ab; also ist:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T dc + \left(\frac{dp}{\partial T}\right)_c dT,$$

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T \cdot \frac{dc}{dT} + \left(\frac{\partial p}{dT}\right)_c.$$

Wird diese Beziehung mit der obigen Gleichung kombiniert, so ergiebt sich:

[1]) van Deventer und van de Stadt, loc. cit.

$$\frac{dc}{dT} = \frac{\frac{-q+pu}{Tu} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_c}{\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T}.$$

Durch diese Gleichung ist der Zusammenhang zwischen dem Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit und der Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration gegeben. Im kritischen Lösungspunkt wird $\frac{dc}{dT} = \infty$, also muss, da der Zähler der rechten Seite immer endlich bleibt, $\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T = 0$ werden. Es wird sich weiter unten zeigen, dass hier kein Maximum oder Minimum, sondern ein Inflexionspunkt mit horizontaler Tangente existiert. Zu weiteren Anwendungen der Gleichung wäre eine Kenntnis der auf der rechten Seite stehenden Grössen und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur erforderlich, welche bis jetzt noch aussteht.

Dagegen lassen sich einige interessante Beziehungen über den Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck und der Konzentration ableiten, wie P. Duhem[1]) gezeigt hat. Wir tragen (Fig. 13) die osmotischen Drucke p als Ordinaten, die reziproken Werte γ der Konzentrationen als Abscissen auf und untersuchen nun der Verlauf einer Isotherme für Temperaturen, bei denen eine Koëxistenz der zwei flüssigen Schichten möglich ist. Wir gehen von einer sehr verdünnten Lösung aus, die wir allmählig konzentrierter werden lassen. Die Kurve wird zuerst die Form einer gleichseitigen Hyperbel haben, dann, wenn die γ kleiner werden, ist nichts Bestimmtes mehr über ihre Form anzugeben, jedenfalls wird mit abnehmenden γ p zunehmen, sie wird also immer von rechts nach links ansteigen, da im Gebiet der stabilen Zustände der osmotische Druck stets mit der Konzentration wächst. In dem Punkt B soll die zweite flüssige Phase auftreten. Der osmotische Druck derselben muss demjenigen der ersten gleich sein, was sich durch Anwendung des Satzes von der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile zweiter Art leicht nachweisen lässt. Der osmotische Druck wird sich nicht ändern, wenn wir noch mehr von dem zweiten Stoff hinzufügen, denn dies beeinflusst nur die Mengen der beiden Phasen, nicht aber ihre Zusammensetzung. Demnach setzt sich von B an die Kurve in einer zur Abscissenaxe parallelen Geraden fort, und zwar bis zu dem

[1]) Travaux et mémoires de facultés de Lille. Mémoire XIII. Dissolutions et mélanges, S. 24—47. Lille 1894.

Punkt C, wo die erste Phase eben verschwindet. Von hier an steigt die Kurve wieder von rechts nach links.

Man wird nun annehmen müssen, dass sich die Kurve AB über B hinaus ohne Knick bis zum Punkt C fortsetzen lässt und hier kontinuierlich in die Kurve CD übergeht. Die einfachste Form, die ein derartiges Verbindungsstück annehmen kann, ist eine S-förmige; die ganze Kurve gleicht dann vollkommen der von James Thomson für den kontinuierlichen Übergang zwischen Gas und Flüssigkeit angegebenen Kurve.

Die Analogie geht aber noch weiter. Man kann auch hier den Satz von Cl. Maxwell[1]) über die Lage der empirischen Isotherme anwenden. Derselbe lautet bekanntlich: Die oberhalb und unterhalb der empirischen Isotherme liegenden, von dieser und der theoretischen Isotherme begrenzten Flächenräume — in der Figur sind sie schraffiert — sind einander gleich. Es ist das hier nicht so direkt abzuleiten wie bei Flüssigkeit und Dampf, weil die Flächen keine Arbeiten darstellen. Duhem[2]) hat indes bewiesen, dass man den Satz ohne weiteres auf den vorliegenden Fall übertragen kann. Er hat dabei als Abscissen die Konzentrationen s nach der Definition 2 (Seite 450) genommen, d. h. die Konzentration gleich dem Gewichtsverhältnisse der beiden Bestandteile gesetzt.

In Formeln ausgedrückt, lautet der Maxwellsche Satz:

$$\int_{s_1}^{s_2} p\,ds = p_1 \cdot (s_2 - s_1),$$

worin p den veränderlichen osmotischen Druck auf der theoretischen Isotherme, p_1 den konstanten osmotischen Druck der gesättigten Lösungen, s_2 bez. s_1, die Konzentrationen der beiden Schichten bedeutet.

Da $s = \frac{y}{x}$, wenn y und x die Gewichtsmengen der beiden Bestandteile sind, so folgt: $s + 1 = \frac{y+x}{x} = \frac{100}{c} = 100\,\gamma.$

Also ist auch: $$\int_{\gamma_1}^{\gamma_2} p\,d\gamma = p_1 \cdot (\gamma_2 - \gamma_1).$$

Daraus ergiebt sich, dass der Satz von Maxwell auch gilt, wenn man die reziproken Werte der Konzentrationen nach Definition 3 als Abscissen aufträgt.

---

[1]) Nature 11, (1875). — Scientific Papers II, 425.

[2]) loc. cit. S. 40.

Gehen wir zu den Isothermen für Temperaturen über, die der kritischen Lösungstemperatur näher liegen, so wird die Strecke BC (Fig. 13) immer kleiner, die drei Schnittpunkte der Geraden und der Kurve rücken einander immer näher, bis sie schliesslich im kritischen Punkt zusammenfallen. Wir erhalten also für die verschiedenen Isothermen ein Diagramm, das vollkommen dem bekannten Diagramm von van der Waals[1]) für die Kohlensäure gleicht. Da auch die Kurve für die Lösungen im kritischen Punkt einen Inflexionspunkt mit horizontaler Tangente besitzt, so ist die Lage desselben ebenfalls durch die Bedingungen gegeben, dass:

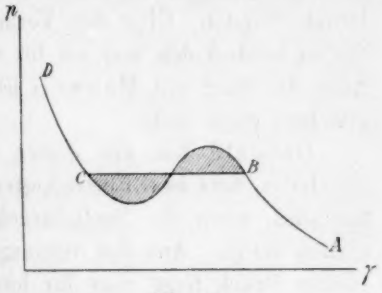


Fig. 13.

$$\frac{\partial p}{\partial \gamma} = 0 \text{ und } \frac{\partial^2 p}{\partial \gamma^2} = 0.$$

Dass die erste dieser beiden Gleichungen erfüllt sein muss, habe ich S. 469 auf anderem Wege abgeleitet.

Die Verhältnisse sind natürlich ganz die gleichen, wenn eine untere kritische Temperatur existiert, nur wird dann die kritische Isotherme unterhalb der Isothermen liegen, welche eine S-förmige Form haben, und das Bild der Kurven wird etwa wie Fig. 14 aussehen. Wenn die

Fig. 14.

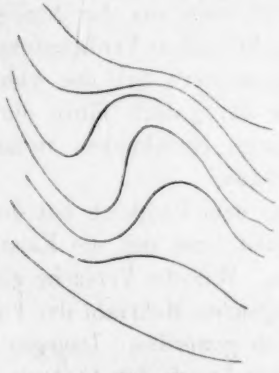


Fig. 15.

oben ausgesprochene Vermutung zutrifft, dass bei der gleichen Substanz sowohl ein oberer als ein unterer kritischer Punkt existiert, so erhalten wir ein Diagramm von der in Fig. 15 dargestellten Form.

[1]) Kontinuität, Tafel II.

Ganz ähnliche Verhältnisse bestehen für den Partialdruck der einen der beiden Flüssigkeiten in seiner Abhängigkeit von der Konzentration, wie vor kurzem W. Ostwald[1]) gezeigt hat. Man kann dies auch aus den Beziehungen zwischen dem Dampfdruck und dem osmotischen Druck ableiten. Über den Verlauf der Kurve wäre im allgemeinen nur das zu wiederholen, was ich für den osmotischen Druck ausgeführt habe. Aber der Satz von Maxwell über die Lage der empirischen Isotherme gilt hier nicht mehr.

Ostwald hat aus diesen Betrachtungen den interessanten Satz abgeleitet, dass zwei Flüssigkeiten dann mit einander vollkommen mischbar sind, wenn der Partialdruck der einen überall mit ihrer Konzentration steigt. Aus den vorausgegangenen Darlegungen über den osmotischen Druck folgt, dass für letzteren das gleiche gilt. Daraus ergiebt sich folgende allgemeine Bedingung für die Mischbarkeit von zwei Flüssigkeiten: Nimmt der osmotische Druck oder der Partialdruck der einen Flüssigkeit irgendwo mit ihrer Konzentration ab, so tritt eine Trennung in zwei Schichten ein; nehmen dagegen diese beiden Grössen immer mit der Konzentration zu, so bleibt die Lösung stets homogen.

VI. Anwendung der Analogie mit den kritischen Erscheinungen.

Der soeben beschriebene Verlauf der Kurve, welche den Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck und der Konzentration darstellt, lässt sich auch aus der Analogie der kritischen Lösungserscheinungen mit den kritischen Verdampfungserscheinungen vorhersehen[2]). Ich habe die allgemeinere Art der Ableitung vorgezogen, weil ihre Grundlage sicherer ist; jedoch führt die Betrachtung der Analogie weiter und lässt einige Beziehungen voraussehen, zu denen der erste Weg nicht führen kann.

Aus dem Vergleich mit den Verhältnissen bei einer verdampfenden Flüssigkeit lässt sich die Existenz einer oberen kritischen Temperatur ableiten. Wie die Versuche gezeigt haben, ist diese Erscheinung in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle gefunden und in den anderen wahrscheinlich geworden. Dagegen ist die Existenz einer unteren kritischen Temperatur nach der Analogie nicht vorauszusehen. Für das Maximum der Konzentration im oberen Zweig, das manche Kurven zeigen, könnte man allenfalls im Dichtemaximum des Wassers ein Analogon suchen,

[1]) Wied. Ann. **63**, 336 (1897).

[2]) Vergl. Ramsay, Diese Zeitschr. **7**, 511 (1891).

doch ist diese Analogie jedenfalls zweifelhaft; dagegen finden wir nichts, das dem Minimum im anderen Zweig entspricht. Es ist möglich, dass diese Erscheinungen, die sich der Analogie nicht fügen, auf eine Änderung des Molekularzustandes, wie Polymerisation oder Hydratation zurückzuführen sind. Solange es jedoch nicht gelingt, die Existenz von Hydraten oder Molekularkomplexen auf einem anderen Weg nachzuweisen, ist eine Prüfung derartiger Hypothesen durch die Erfahrung nicht möglich.

Jedenfalls kann kein Zweifel darüber sein, dass wenigstens bei Temperaturen in der Nähe der oberen kritischen Lösungstemperatur eine vollkommene Analogie mit den kritischen Verdampfungserscheinungen besteht, und daher scheint es wichtig zu prüfen, ob sich nicht auch quantitative Gesetze, die beim Studium der letzteren gefunden worden sind, auf den kritischen Lösungspunkt übertragen lassen.

Das Gesetz des geraden Durchmessers.

Cailletet und Mathias[1]) haben gezeigt, dass für die Kurven, welche die Dichte einer Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, folgender Satz gilt: Verbindet man die Mittelpunkte der zwischen den beiden Kurvenästen gelegenen Stücke der Ordinaten, so erhält man eine Gerade. Es fragt sich, ob dieses Gesetz sich auch auf den Fall der gegenseitig löslichen Flüssigkeiten übertragen lässt. Ist dies der Fall, so müssen die oben mitgeteilten Kurven ebenfalls einen geraden Durchmesser haben, da die Konzentration das Analogon in der Dichte bildet. Alexejew ist es bereits aufgefallen, dass die Gleichung des Durchmessers sich derjenigen einer Geraden nähert; doch hat er diese Beziehung nur für approximativ und nicht für allgemein gehalten.

Ich habe die Durchmesser in die Figuren eingezeichnet. Wie man sieht, sind es lauter Gerade, nur in der Nähe des kritischen Punktes zeigt sich in der Regel eine kleine Krümmung. Da jedoch hier die Bestimmungen ungenau, und die Abweichungen unregelmässig sind, so ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Krümmung in den Versuchsfehlern ihren Grund hat.

Die Beziehung ist von Wichtigkeit, weil sich auf Grund derselben die kritische Konzentration genau ermitteln lässt, deren Grösse auf andere Weise nur sehr ungenau festgestellt werden kann. Der Durchmesser muss die Kurve im kritischen Punkt schneiden, weil hier beide

[1]) Journal de physique (II) **5**, 560 (1886).

Konzentrationen zusammenfallen; die Ordinate des Schnittpunkts ist also die kritische Konzentration.

In Formeln ausgedrückt, lautet das Gesetz, wenn c_1 und c_2 die beiden zu der gleichen Temperatur t gehörigen Konzentrationen, A und B Konstante sind:

$$c_1 + c_2 = A + Bt.$$

Wenn wir die kritische Konzentration mit c_k und die kritische Temperatur mit t_k bezeichnen, so ist:

$$2\ c_k = A + Bt_k.$$

Die genauere Prüfung des Gesetzes an dem vorliegenden Versuchsmaterial habe ich mittelst dieser Formeln vorgenommen. Die kritischen Konzentrationen und Temperaturen sind auf graphischem Wege bestimmt durch Verlängerung des Durchmessers. Die Werte der einzelnen Konzentrationen sind durch graphische Interpolation ermittelt. Aus den kritischen Daten und dem zu irgend einer Temperatur gehörigen Wertepaar c_1 und c_2 ist dann A und B berechnet worden. Daraus lässt sich dann wieder $c_1 + c_2$ für eine beliebige Temperatur berechnen.

In den nachfolgenden Tabellen stehen in der ersten Spalte die Temperaturen, in der zweiten und dritten die zugehörigen Konzentrationen, in der vierten die Summe derselben, in der fünften der aus der Gleichung des geraden Durchmessers berechnete Wert dieser Summe. Die letzten Daten sind die kritischen. Der Wert von $c_1 + c_2$ der neben letzteren zur Berechnung von A und B gedient hat, ist eingeklammert.

Die Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werten ist in allen Fällen so gut, als man erwarten kann; das Gesetz des geraden Durchmessers wird also für Flüssigkeitspaare mit einer oberen kritischen Lösungstemperatur durch das Experiment bestätigt.

1. Phenol und Wasser.

$A = 83{\cdot}62 \quad B = -0{\cdot}167$

t	c_1	c_2	c_1+c_2 beob.	c_1+c_2 ber.
20	8·5	72·2	80·7	80·3
30	8·7	69·9	78·6	(78·6)
40	9·7	66·8	76·5	76·9
50	12·0	62·7	74·7	75·3
55	14·2	60·0	74·2	74·4
60	17·5	56·2	73·7	73·6
65	22·7	49·7	72·4	72·8
68·4	36·1		72·2	(72·2)

2. Propionitril und Wasser.

$A = 106{\cdot}42 \quad B = -0{\cdot}087$

t	c_1	c_2	c_1+c_2 beob.	c_1+c_2 ber.
40	10·7	92·1	102·8	102·9
50	11·6	90·5	102·1	102·1
60	12·7	88·5	101·2	(101·2)
70	13·2	86·1	99·3	100·3
80	14·9	83·4	98·3	99·5
90	17·6	80·2	97·8	98·6
95	19·6	78·0	97·6	98·2
100	22·4	75·5	97·9	97·7
105	26·0	72·1	98·1	97·3
110	32·0	66·5	98·5	96·8
113·1	48·3		96·6	(96·6)

3. Furfurol und Wasser.

$A = 101{\cdot}9 \quad B = 0$

t	c_1	c_2	c_1+c_2 beob.	c_1+c_2 ber.
40	8·2	93·7	101·9	102·0
50	8·6	93·0	101·6	102·0
60	9·2	92·0	101·2	102·0
70	10·8	90·7	101·5	102·0
80	13·0	89·0	102·0	(102·0)
90	15·5	86·6	102·1	102·0
100	18·9	83·5	102·4	102·0
110	24·0	78·5	102·5	102·0
115	28·0	74·6	102·6	102·0
120	34·4	68·1	102·5	102·0
122·7	51·0		102·0	(102·0)

4. Acetylaceton und Wasser.

$A = 110{\cdot}65 \quad B = +0{\cdot}027$

t	c_1	c_2	c_1+c_2 beob.	c_1+c_2 ber.
30	15·4	95·1	110·5	111·5
40	17·4	93·8	111·2	111·7
50	20·0	92·0	112·0	(112·0)
60	23·1	89·4	112·5	112·3
70	27·0	85·8	112·8	112·5
75	30·0	83·1	113·1	112·7
80	34·0	78·8	112·8	112·8
87·7	56·5		113·0	(113·0)

5. Isobuttersäure und Wasser.

$A = 95{\cdot}77 \quad B = -0{\cdot}938$

5	16·4	73·7	90·1	91·1
10	17·5	68·5	86·0	86·4
15	19·4	62·3	81·7	(81·7)
20	22·6	53·9	76·5	77·0
22	25·8	49·6	75·4	75·1
24·7	36·3		72·6	(72·6)

6. Hexan und Methylalkohol.

$A = 118{\cdot}43 \quad B = +0{\cdot}455$

10	26·5	96·8	123·3	123·0
20	31·6	95·9	127·5	127·5
25	34·7	95·1	129·8	(129·8)
30	38·3	93·7	132·0	132·1
35	43·6	91·2	134·8	134·3
40	52·7	85·5	138·2	136·6
42·6	68·9		137·8	(137·8)

7. Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol.

$A = 135{\cdot}32 \quad B = +0{\cdot}634$

10	45·1	98·3	143·4	141·7
20	50·8	97·2	148·0	(148·0)
25	54·2	96·4	150·6	151·2
30	58·4	95·5	153·9	153·3
35	64·0	93·5	157·5	157·5
40·5	80·5		161·0	(161·0)

8. Resorcin und Benzol.

$A = 82{\cdot}56 \quad B = +0{\cdot}02.$

60	4·8	79·4	84·2	83·8
70	6·6	77·5	84·1	84·0
80	9·2	75·0	84·2	(84·2)
90	13·0	71·3	84·3	84·4
100	19·5	65·7	85·2	84·6
105	24·6	60·7	85·3	84·7
109·3	42·4		84·8	(84·8)

9. Methyläthylketon und Wasser.

$A = 119{\cdot}08 \quad B = -0{\cdot}202$

−10	34·5	89·7	124·2	121·1
+10	26·1	90·0	116·1	117·1
30	21·9	89·9	111·8	113·2
50	17·5	89·0	106·5	109·2
70	16·2	85·7	101·9	104·9
90	16·1	84·8	100·9	(100·9)
110	17·7	80·0	97·7	96·9
130	21·8	71·9	93·7	92·8
140	26·0	64·0	90·0	90·8
151·8	44·2		88·4	(88.4)

10. Anilin und Wasser. (Nach Alexejew)

$A = 99{\cdot}7 \quad B = -0{\cdot}02$

20	3·2	95·0	98·2	99·3
40	3·4	94·7	98·1	98·9
60	3·9	94·2	98·1	98·5
80	5·0	93·1	98·1	98·1
100	6·5	91·3	97·8	97·7
120	9·1	88·2	97·3	(97·3)
130	11·0	86·1	97·1	97·1
140	13·6	83·1	96·7	96·9
150	17·5	78·9	96·4	96·7
160	25·3	70·5	95·8	96·5
165	48·2		96·4	(96·4)

Durch diesen Satz ist ein Zusammenhang gegeben zwischen den Konzentrationen der oberen und der unteren Schicht; die eine lässt sich aus der anderen berechnen, wenn A und B bekannt sind.

Bei Flüssigkeitspaaren mit einer unteren Mischungstemperatur ist dagegen der Durchmesser im allgemeinen nicht gerade. Bei Collidin und Wasser wenigstens zeigt er eine sehr merkliche Krümmung, wie aus Fig. 11, S. 462 hervorgeht. Da hier die Analogie mit den Verdampfungserscheinungen fehlt, war die Giltigkeit des Gesetzes von vornherein nicht zu erwarten.

Das Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung.

Aus der Analogie der Lösungserscheinungen mit den kritischen kann man schliessen, dass der Satz der übereinstimmenden Zustände von van der Waals für sich gegenseitig lösende Flüssigkeiten Geltung hat. Natanson[1]) hat eine Prüfung dieses Satzes mittels der Daten Alexejews vorgenommen und denselben gut bestätigt gefunden. Van der Waals[2]) hat dann gezeigt, dass seine Molekulartheorie eines Gemisches zu dem Resultat führt, dass die Löslichkeitskurven den Kurven, welche die Beziehungen zwischen Dichte und Temperatur bei einem einheitlichen Stoff darstellen, sehr ähnlich sind, wobei unter Löslichkeit die in der Volumeneinheit enthaltene Menge des einen Stoffes zu verstehen ist; daraus folgt dann, dass das Theorem der übereinstimmenden Zustände auch auf den Fall von zwei sich gegenseitig lösenden Flüssigkeiten übertragbar ist, und zwar wird die Übereinstimmung um so grösser, je verschiedener die Molekularvolumina der reinen Stoffe sind.

Der Satz von van der Waals lautet bekanntlich: Wenn man Volumen, Druck und Temperatur eines Körpers durch das Verhältnis zum kritischen Volumen, Druck und Temperatur ausdrückt, so wird die Zustandsgleichung für alle Körper identisch[3]).

Auf den Fall der gegenseitig löslichen Flüssigkeiten kann man den Satz übertragen, wenn man statt des Druckes den osmotischen Druck und statt des Volumens den reziproken Wert der Konzentration des einen Bestandteils einsetzt. Da über den osmotischen Druck der konzentrierten Lösungen nicht viel bekannt ist, können wir nur eine der vielen Konsequenzen der Theorie, nämlich die Übereinstimmung der Beziehung zwischen der Konzentration der gesättigten Lösung und der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 26 (1892).

[2]) Verslagen en Mededeelingen der kon. Akad. van Wetensch. 3. reeks **9**, 346. Amsterdam 1892.

[3]) Kontinuität, S. 127.

Temperatur, an der Erfahrung prüfen. Der Satz der thermodynamischen Übereinstimmung verlangt dann, dass, wenn bei zwei gesättigten Lösungen verschiedener Flüssigkeiten die absolute Temperatur den gleichen Bruchteil der absoluten kritischen Lösungstemperatur beträgt, die Konzentrationen der Lösungen gleiche Teile ihrer kritischen Konzentrationen sind.

Diesen Satz hat Natanson[1]) geprüft; die Konzentration setzte er dabei, wie auch van der Waals, gleich der in der Volumeneinheit enthaltenen Gewichtsmenge des einen Bestandteils. Da die spezifischen Volumina der Lösungen nicht genau bekannt sind, so hilft er sich mit der Annahme, dass sich das Volumen einer Lösung additiv aus demjenigen ihrer Komponenten ergiebt, oder mit anderen Worten, dass beim Vermischen von zwei Flüssigkeiten keine Änderung des Volumens eintritt. Indem er dann die bekannten Ausdehnungskoëffizienten der reinen Flüssigkeiten benützt, um deren spezifische Volumina bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, kann er aus diesen und dem bekannten Gewichtsverhältnis der Bestandteile das spezifische Volumen der Lösung berechnen. Bekanntlich ist aber die Volumenänderung, welche beim Vermischen von zwei Flüssigkeiten eintritt, im allgemeinen durchaus nicht zu vernachlässigen, und demnach stellen diese Rechnungen jedenfalls nur eine Annäherung dar.

Da die Ermittelung der räumlichen Konzentrationen nicht genau möglich ist, habe ich zunächst untersucht, ob das Gesetz gilt, wenn man unter Konzentration die Gewichtsprozente des einen Bestandteils versteht. Vom theoretischen Standpunkt aus ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, zu entscheiden, welche Grösse bei konzentrierten Lösungen als analog der Konzentration eines Gases, d. h. dem reziproken Wert seines spezifischen Volumens zu betrachten ist, ob die in der Volumeneinheit oder die in der Gewichtseinheit enthaltene Quantität des einen Bestandteils. Die letztere Grösse ist direkt bekannt, und demnach eine Vergleichung sofort möglich.

Es ist aber auch denkbar, dass die Übereinstimmung der Kurven nur dann besteht, wenn man nach räumlichen Konzentrationen rechnet, und vollkommen verwischt wird, wenn man die Konzentration nach dem Gewicht definiert; deshalb ist es jedenfalls notwendig, die Rechnung auch mit räumlichen Konzentrationen durchzuführen. Dies ist nun direkt nicht möglich, solange nicht für die betreffenden Lösungen Bestimmungen über die Änderung des spezifischen Volumens mit der Kon-

[1]) loc. cit.

zentration sowohl als der Temperatur vorliegen. Auch für die reinen Flüssigkeiten sind die Ausdehnungskoëffizienten zum grossen Teil nicht bekannt, und demnach ist auch eine annähernde Rechnung in der Art, wie es von Natanson geschehen ist, nicht ausführbar.

Trotzdem lässt sich eine Methode finden, den Satz der thermodynamischen Übereinstimmung mit Beziehung auf die räumliche Konzentration zu prüfen, ohne dass dazu eine Kenntnis des Volumens erforderlich ist.

Es sei v_1 das spezifische Volumen der einen Schicht, x_1, bez. y_1 die in der Gewichtseinheit derselben enthaltene Menge des ersten bez. zweiten Stoffes. Die entsprechenden Grössen für die zweite Schicht seien v_2, x_2, y_2; im kritischen Lösungspunkt sollen dieselben die Werte v_k, x_k, y_k annehmen. Es muss dann nach der Theorie:

$$\frac{\frac{x_1}{v_1}}{\frac{x_k}{v_k}} = m,$$

wobei m für alle Substanzen bei gleichen reduzierten Temperaturen, d. h. bei den absoluten Temperaturen, die gleiche Bruchteile der absoluten kritischen Lösungstemperatur sind, den gleichen Wert hat.

Wir können in Bezug auf den zweiten Stoff eine ähnliche Gleichung aufstellen. Es ist ja ganz beliebig, welchen von den beiden Bestandteilen der Lösung wir als den gelösten betrachten. Demnach können wir auch die Schicht 1 mit der flüssigen Phase vergleichen; unter Konzentration müssen wir aber dann die in der Volumeneinheit enthaltene Quantität des zweiten Körpers verstehen. Daraus folgt:

$$\frac{\frac{y_1}{v_1}}{\frac{y_k}{v_k}} = n,$$

wobei für n das gleiche gilt, wie oben für m.

Durch Division dieser beiden Gleichungen ergiebt sich sofort:

$$\frac{x_1}{y_1} \cdot \frac{y_k}{x_k} = \frac{m}{n},$$

oder wenn wir wie im vorausgehenden:

$\frac{x_1}{x_1 + y_1} 100 = c_1$ $\quad \frac{x_2}{x_2 + y_2} 100 = c_2$ $\quad \frac{x_k}{x_k + y_k} 100 = c_k$ setzen,

$$\frac{c_1}{100 - c_1} \cdot \frac{100 - c_k}{c_k} = \frac{m}{n}.$$

In gleicher Weise lässt sich ableiten, dass:

$$\frac{c_2}{100 - c_2} \cdot \frac{100 - c_k}{c_k} = \frac{m}{n}.$$

Da $\frac{m}{n}$ für alle Substanzen bei gleichen reduzierten Temperaturen den gleichen Wert hat, so gilt dasselbe für die linken Seiten der beiden vorausgehenden Gleichungen. — Diese Beziehung besteht übrigens für jede Definition der Konzentration.

In den folgenden Tabellen sind für die gleichen reduzierten Temperaturen die entsprechenden Daten, wie sie sich aus den Löslichkeitsbestimmungen an den verschiedenen Flüssigkeitspaaren ergeben, mitgeteilt. Zuerst stehen die Werte der Temperatur und Konzentration für die reduzierte Temperatur 1, d. h. die kritischen Daten; die kritischen Konzentrationen sind mittels des Satzes vom geraden Durchmesser auf graphischem Wege bestimmt. Dann folgen die Werte für verschiedene reduzierte Temperaturen: In der ersten Spalte sind die Temperaturen in gewöhnlichem Mass angeführt, in der zweiten und dritten die durch graphische Interpolation ermittelten Konzentrationen der beiden Schichten, ausgedrückt durch die Gewichtsprozente des eines Bestandteils, in der vierten und fünften das Verhältnis derselben zu der kritischen Konzentration, also die Grössen, die für gleiche reduzierte Temperaturen konstant sein müssen, wenn der Satz der thermodynamischen Übereinstimmung für die nach dem Gewicht definierte Konzentration Geltung hat; in den letzten beiden Spalten stehen die Grössen $\frac{c_1}{100 - c_1} \cdot \frac{100 - c_k}{c_k}$ und $\frac{c_2}{100 - c_2} \cdot \frac{100 - c_k}{c_k}$, welche nach der Theorie den gleichen Wert für alle Stoffe haben müssen, wenn man irgend eine Definition der Konzentration, also auch wenn man die räumliche Konzentration der Rechnung zu Grunde legt. Ausser meinen eigenen Messungen habe ich die Bestimmungen Alexejews am Anilin und Isobutylalkohol und diejenigen von Schreinemakers am Bernsteinsäurenitril berechnet. Da letztere in Molekularprozenten mitgeteilt sind, mussten sie, um mit den übrigen Daten vergleichbar zu sein, erst in Gewichtsprozente umgerechnet werden.

Die Abweichungen in den vier letzten Vertikalreihen, die der Theorie nach konstante Werte enthalten sollten, sind bedeutend. Nur in einer Spalte zeigt sich die Forderung der Theorie mit ziemlicher Annäherung erfüllt, nämlich in derjenigen, welche die Werte von $\frac{c_2}{c_k}$ enthält. Sieht man von den Daten für die beiden methylalkoholischen

1. Reduzierte Temperatur 1.

	Kritische Temperatur	Kritische Konzentration
1. Phenol und Wasser	68·4	36·1
2. Propionitril und Wasser	113·1	48·3
3. Furfurol und Wasser	122·7	51·0
4. Acetylaceton und Wasser	87·7	56·5
5. Isobuttersäure und Wasser	24·7	36·3
6. Hexan und Methylalkohol	42·6	68·9
7. Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol	40·5	80·5
8. Resorcin und Benzol	109·3	42·4
9. Methyläthylketon und Wasser	151·8	44·2
10. Bernsteinsäurenitril und Wasser	55·4	51·0
11. Anilin und Wasser	165·0	48·2
12. Isobutylalkohol und Wasser	130·8	35·8

2. Reduzierte Temperatur 0·99.

	t	c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_k}$	$\frac{c_2}{c_k}$	$\frac{c_k - 100}{c_1 - 100} \cdot \frac{c_1}{c_k}$	$\frac{c_k - 100}{c_2 - 100} \cdot \frac{c_2}{c_k}$
1. Phenol mit Wasser	65	22·7	49·7	0·63	1·38	0·52	1·75
2. Propionitril und Wasser	109·2	30·7	68·0	0·64	1·41	0·47	2·27
3. Furfurol und Wasser	118·7	32·2	70·4	0·63	1·38	0·46	2·28
4. Acetylaceton und Wasser	84·1	38·6	72·2	0·68	1·28	0·48	2·00
5. Isobuttersäure und Wasser	21·7	24·7	50·4	0·68	1·39	0·57	1·78
6. Hexan und Methylalkohol	39·4	52·0	86·5	0·75	1·26	0·49	2·89
7. Schwefelkohlenstoff u. Methylalkohol	37·3	67·9	91·4	0·84	1·13	0·51	2·57
8. Resorcin und Benzol	105·5	25·6	60·0	0·60	1·42	0·47	2·04
9. Methyäthylketon und Wasser	147·6	32·2	54·9	0·73	1·25	0·59	1·54
10. Bernsteinsäurenitril und Wasser	52·2	30·3	72·3	0·59	1·42	0·42	2·51
11. Anilin und Wasser	160·6	26·2	69·6	0·54	1·44	0·38	2·46
12. Isobutylalkohol und Wasser	126·7	18·5	54·2	0·52	1·51	0·47	2·45

3. Reduzierte Temperatur 0·98.

1. Phenol und Wasser	61·6	18·8	54·5	0·52	1·51	0·41	2·12
2. Propionitril und Wasser	105·4	26·4	71·9	0·55	1·49	0·38	2·74
3. Furfurol und Wasser	114·8	27·8	74·7	0·54	1·46	0·38	2·84
4. Acetylaceton und Wasser	80·4	34·4	78·3	0·61	1·38	0·40	2·20
5. Isobuttersäure und Wasser	18·7	21·2	56·4	0·58	1·55	0·47	2·27
6. Hexan und Methylalkohol	36·2	45·3	90·6	0·65	1·31	0·37	4·35
7. Schwefelkohlenstoff u. Methylalkohol	34·2	62·7	93·8	0·78	1·16	0·41	3·66
8. Resorcin und Benzol	101·7	20·9	64·3	0·49	1·52	0·36	2·45
9. Methyläthylketon und Wasser	143·3	28·4	60·5	0·64	1·37	0·50	1·94
10. Bernsteinsäurenitril und Wasser	48·8	25·4	76·6	0·50	1·50	0·33	3·14
11. Anilin und Wasser	156·2	21·7	74·7	0·45	1·55	0·30	3·17
12. Isobutylalkohol und Wasser	122·7	15·2	59·0	0·43	1·65	0·37	2·98

	t	c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_k}$	$\frac{c_2}{c_k}$	$\frac{c_2-100}{c_1-100}\cdot\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1-100}{c_2}\cdot\frac{c_2-100}{c_1}$
4. Reduzierte Temperatur 0·96.							
1. Phenol und Wasser	54·8	14·2	60·0	0·39	1·67	0·29	2·6
2. Propionitril und Wasser	97·7	21·0	76·7	0·43	1·59	0·28	3·5
3. Furfurol und Wasser	106·8	22·1	80·4	0·43	1·58	0·27	3·9
4. Acetylaceton und Wasser	73.2	28·8	84·3	0·51	1·49	0·36	4·1
5. Isobuttersäure und Wasser	12·8	18·4	65·2	0·51	1·80	0·40	3·3
6. Hexan und Methylalkohol	29·9	38·4	93·7	0·56	1·36	0·28	6·7
7. Schwefelkohlenstoff u. Methylalkohol	27·9	56·4	95·9	0·70	1·19	0·31	5·7
8. Resorcin und Benzol	94·0	15·1	69·4	0·36	1·64	0·24	3·1
9. Methylätylketon und Wasser	134·8	23·4	68·7	0·53	1·55	0·39	2·8
10. Bernsteinsäurenitril und Wasser	43·3	20·7	82·1	0·41	1·61	0·25	4·6
11. Anilin und Wasser	147·5	16·3	80·1	0·34	1·66	0·21	4·3
12. Isobutylalkohol und Wasser	114·6	12·3	64·7	0·34	1·81	0·29	3·8
5. Reduzierte Temperatur 0·94.							
1. Phenol und Wasser	47·9	11·4	63·6	0·32	1·76	0·23	3·1
2. Propionitril und Wasser	89·9	17·6	80·2	0·36	1·66	0·23	4·3
3. Furfurol und Wasser	98·9	18·4	83·9	0·36	1·64	0·22	5·0
4. Acetylaceton und Wasser	66·0	25·4	87·4	0·45	1·54	0·26	5·3
5. Isobuttersäure und Wasser	6·8	16·8	71·8	0·46	1·98	0·35	4·5
6. Hexan und Methylalkohol	23·6	33·7	95·5	0·49	1·39	0·23	9·6
7. Schwefelkohlenstoff u. Methylalkohol	21·6	51·8	97·1	0·64	1·21	0·26	8·1
8. Resorcin und Benzol	86·6	11·5	72·7	0·27	1·71	0·18	3·6
9. Methyläthlketon und Wasser	126·3	20·7	73·8	0·47	1·68	0·33	3·6
10. Bernsteinsäurenitril und Wasser	35·7	16·2	86·8	0·32	1·70	0·19	6·6
11. Anilin und Wasser	138·7	13·2	83·6	0·27	1·73	0·16	5·5
12. Isobutylalkohol und Wasser	—	—	—	—	—	—	—
6. Reduzierte Temperatur 0·90.							
1. Phenol und Wasser	34·3	9·1	68·7	0·25	1·90	0·18	3·9
2. Propionitril und Wasser	74·5	13·8	85·0	0·29	1·76	0·17	6·1
3. Furfurol und Wasser	83·0	13·7	88·2	0·27	1·73	0·15	7·2
4. Acetylaceton und Wasser	51·6	20·6	91·6	0·36	1·62	0·20	8·4
5. Isobuttersäure und Wasser	—	—	—	—	—	—	—
6. Hexan und Methylalkohol	11·0	26·9	96·4	0·39	1·40	0·17	12·1
7. Schwefelkohlenstoff u. Methylalkohol	9·1	44·7	98·4	0·55	1·22	0·20	14·9
8. Resorcin und Benzol	71·1	6·8	77·4	0·16	1·82	0·10	4·6
9. Methyläthylketon und Wasser	109·3	17·4	80·4	0·39	1·82	0·26	5·2
10. Bernsteinsäurenitril und Wasser	22·6	11·3	91·0	0·22	1·78	0·12	9·7
11. Anilin und Wasser	121·2	9·4	88·0	0·19	1·83	0·11	7·9
12. Isobutylalkohol und Wasser	—	—	—	—	—	—	—

Lösungen ab, so kann man die Übereinstimmung als einigermassen befriedigend betrachten. Bei den Flüssigkeitspaaren, deren einer Bestandteil das Wasser ist, sind mit c_2 die Konzentrationen derjenigen Schicht bezeichnet, welche das Wasser in geringerer Menge enthält. Es ist möglich, dass in der anderen Schicht irgend welche Abnormitäten, wie Ände-

	t	c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_k}$	$\frac{c_2}{c_k}$	$\frac{c_1}{100-c_1} \cdot \frac{100-c_k}{c_k}$	$\frac{c_2}{100-c_2} \cdot \frac{100-c_k}{c_k}$
7. Reduzierte Temperatur 0·85.							
1. Phenol und Wasser	17·2	8·4	72·8	0·23	2·02	0·16	4·7
2. Propionitril und Wasser	55·2	12·0	89·4	0·25	1·85	0·15	9·0
3. Furfurol und Wasser	63·0	9·7	91·6	0·19	1·80	0·10	10·5
4. Acetylaceton und Wasser	33·6	16·1	94·7	0·28	1·67	0·15	13·7
5. Isobuttersäure und Wasser	—	—	—	—	—	—	—
6. Hexan und Methylalkohol	—	—	—	—	—	—	—
7. Schwefelkohlenstoff u. Methylalkohol	—	—	—	—	—	—	—
8. Resorcin und Benzol	—	—	—	—	—	—	—
9. Methyläthylketon und Wasser	88·0	16·2	85·2	0·37	1·92	0·24	7·2
10. Bernsteinsäurenitril und Wasser	—	—	—	—	—	—	—
11. Anilin und Wasser	99·7	6·6	92·4	0·14	1·90	0·08	13·1
12. Isobutylalkohol und Wasser	—	—	—	—	—	—	—
8. Reduzierte Temperatur 0·80.							
1. Phenol und Wasser	—	—	—	—	—	—	—
2. Propionitril und Wasser	35·9	10·4	92·8	0·21	1·92	0·12	13·8
3. Furfurol und Wasser	43·6	8·3	93·4	0·16	1·83	0·09	13·6
4. Acetylaceton und Wasser	—	—	—	—	—	—	—
5. Isobuttersäure und Wasser	—	—	—	—	—	—	—
6. Hexan und Methylalkohol	—	—	—	—	—	—	—
7. Schwefelkohlenstoff u. Methylalkohol	—	—	—	—	—	—	—
8. Resorcin und Benzol	—	—	—	—	—	—	—
9. Methyläthylketon und Wasser	66·8	16·3	87·8	0·37	1·98	0·25	9·1
10. Bernsteinsäurenitril und Wasser	—	—	—	—	—	—	—
11. Anilin und Wasser	77·8	4·8	93·3	0·10	1·94	0·05	15·0
12. Isobutylalkohol und Wasser	—	—	—	—	—	—	—

rungen im Molekularzustand, den viel geringeren Grad der Übereinstimmung, den die Quotienten $\frac{c_1}{c_k}$ zeigen, bewirken. Die beiden letzten Spalten zeigen starke Abweichungen; daraus sieht man, dass bei einer Rechnung nach räumlichen Konzentrationen die Forderungen der Theorie auch nicht erfüllt sind.

Aus den Versuchen ist zu schliessen, dass von einer allgemeinen und strengen Geltung des Gesetzes der thermodynamischen Übereinstimmung bei Lösungen von Flüssigkeiten nicht die Rede sein kann.

Auch bei einheitlichen Stoffen ist man durch eine genauere Untersuchung mehr und mehr zu der Überzeugung gekommen, dass die Theorie der übereinstimmenden Zustände in ihrer Anwendung auf das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf den Thatsachen nicht genau entspricht. Hat man auch die Fälle, in denen die Abweichungen

am gröbsten waren, durch auf anderen Wegen gefundene Änderungen des Molekularzustandes erklären können, so bleiben doch noch genug Fälle übrig, in denen sich derartige Änderungen nicht haben nachweisen lassen. Ob sich auch in diesen der Satz durch solche Annahmen als streng und allgemein halten lässt, ist noch nicht entschieden.

Bei Lösungen bleibt natürlich ebenfalls noch die Möglichkeit, alle Abweichungen von den Forderungen der Theorie durch eine Änderung des Molekularzustandes zu deuten, da doch eine gewisse Ähnlichkeit im allgemeinen Verlauf der Kurven nicht zu verkennen ist.

VII. Beziehungen zwischen der Löslichkeit im festen und im flüssigen Zustand.

Die Frage, ob der Zustand eines Stoffes von Einfluss auf seine Löslichkeit ist, haben schon Lavoisier[1]) und Gay-Lussac[2]) erörtert; ersterer hat sie bejaht, letzterer verneint.

Alexejew[3]) war der erste, der das Thema dann wieder aufgenommen und von der experimentellen wie von der theoretischen Seite eingehend behandelt hat. Seine Versuche beweisen, dass im allgemeinen die Löslichkeit im festen Zustand von derjenigen im flüssigen Zustand verschieden ist, wie ja auch auf Grund von thermodynamischen Betrachtungen vorauszusehen ist. Die von ihm beobachteten Thatsachen sind sehr interessant und wichtig, dagegen leidet die theoretische Deutung, die er seinen Beobachtungen giebt, sehr unter den früher so verbreiteten Unklarheiten über gesättigte und übersättigte Lösungen, insbesondere darunter, dass er den Sättigungspunkt als einen ausgezeichneten Punkt der Lösung auffasst und annimmt, eine Lösung enthalte den gelösten Stoff in dem Zustand, in dem sie ihn abscheidet.

Von Alexejew sind die Beziehungen zwischen der Löslichkeit im festen und derjenigen im flüssigen Zustand studiert worden an Phenol, Benzoësäure, *m*-Nitrobenzoësäure und Salicylsäure in Kombination mit Wasser; ferner liegen Versuche über diesen Gegenstand vor von Schreinemakers[4]) an Bernsteinsäurenitril und Wasser, von Roozeboom[5]) an dem Kaliumsalz des Trinitro-*o*-phenylmethylnitramins und Wasser.

Ich habe diesen Untersuchungen noch eine Messung der Löslichkeitsverhältnisse des festen und flüssigen Resorcins in Benzol hinzu-

[1]) Oeuvres **1**, 306. [2]) Compt. rend. **8**, 1000 (1839).
[3]) Wied. Ann. **28**, 328 (1886).
[4]) Diese Zeitschr. **23**, 417 (1897).
[5]) Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas **8**, 2 (1889).

gefügt. Die Methode der Bestimmung der Löslichkeit im flüssigen Zustand habe ich bereits ausführlich beschrieben; für das feste Resorcin war die Ausführung ganz ähnlich. Gewogene Mengen beider Substanzen wurden in ein Röhrchen eingeschmolzen, durch Erhitzen das feste Resorcin bis auf einen ganz kleinen Rest gelöst und nun durch Abkühlen die Temperatur aufgesucht, bei der das Kryställchen eben zu wachsen anfing, dann wieder erwärmt bis zu der Temperatur, bei der eben ein Kleinerwerden des Krystalls zu bemerken war. Das Mittel aus diesen beiden Temperaturen wurde als Sättigungstemperatur für die betreffende Konzentration angenommen. Die Genauigkeit, die sich hier mit dieser Methode erreichen lässt, ist bei weitem nicht so gross, wie für die Lösungen von Flüssigkeiten; die beiden Temperaturen liegen immer einige Grade auseinander, doch sind die Bestimmungen zur allgemeinen Orientierung über den Verlauf der Kurve genau genug. Man kann aus einer Lösung nach Belieben eine Abscheidung der flüssigen oder festen Phase hervorrufen, je nachdem man vorher durch Erhitzen die letzten Spuren der Krystalle vollkommen zerstört hat oder nicht.

Zum Vergleich habe ich in der folgenden Tabelle neben den Daten für das feste Resorcin auch diejenigen für das flüssige noch einmal angeführt. Unter c stehen, wie im vorausgehenden, die Konzentrationen, ausgedrückt in Gewichtsprozenten, unter t_α die Sättigungstemperaturen für das feste, unter t_β diejenigen für das flüssige Resorcin.

c	t_α	t_β
3·18	73	—
4·75	77	60·9
6·97	82	71·1
13·97	—	92·1
24·74	—	105·3
37·44	95·5	108·9
48·04	—	108·9
61·70	95·5	104·4
65·76	—	100·3
74·39	—	80·2
77·64	96·5	69·9
83·46	98·5	39·3
90·23	101	—

In Fig. 16 ist *ABCD* die Löslichkeitskurve des festen Resorcins, während *EBFCG* die bereits mitgeteilte Kurve des flüssigen Resorcins darstellt.

Einen ganz ähnlichen Verlauf der beiden Löslichkeitskurven fand Alexejew für Phenol, Benzoësäure und *m*-Nitrobenzoësäure, Schreinemakers für Bernsteinsäurenitril in Kombination mit Wasser.

In allen diesen Fällen hat die Löslichkeitskurve der beiden flüssigen Phasen einen oberen kritischen Punkt. Wir brauchen daher nur für diesen Fall die Beziehungen der beiden Kurven zu einander theoretisch zu erörtern.

Die Löslichkeitskurve des festen Körpers verläuft vollkommen normal bis zum Punkt *B*, in dem sie die Löslichkeitskurve für die Flüssigkeit schneidet, und zwar muss sie steiler sein als letztere[1]). Der Punkt *B* ist der Schmelzpunkt des festen Körpers unter dem betreffenden Lösungsmittel, der Quadrupelpunkt, in dem der feste Körper, die beiden flüssigen Phasen und ihr Dampf miteinander im Gleichgewicht stehen. Hier hat die Löslichkeitskurve des festen Körpers einen Knick, da durch Abscheidung der zweiten flüssigen Schicht eine sprungweise Änderung des Lösungsmittels eingetreten ist. Dieser „Schmelzpunkt des festen Körpers unter dem Lösungsmittel" kann sehr tief unter dem Schmelzpunkt des reinen Körpers liegen; der Satz, dass ein Stoff bei seinem Schmelzpunkt im festen und im flüssigen Zustand die gleiche Löslichkeit hat, gilt nicht für den Schmelzpunkt der reinen Substanz, sondern für den durch Aufnahme des Lösungsmittels erniedrigten Schmelzpunkt. Der letztere liegt für Resorcin unter Benzol bei 95·5°, während das Resorcin für sich bei 110° schmilzt. — Wenn nun weiter erwärmt wird, so kann sich weder die Konzentration der einzelnen Phasen, noch die Temperatur ändern, solange keine Phase verschwindet, denn das System befindet sich in einem Quadrupelpunkt. Es wird mehr und mehr von dem festen Körper in Lösung gehen, und demnach die Menge derjenigen flüssigen Schicht, welche den festen Körper im Überschuss enthält, auf Kosten der zweiten Schicht und der festen Phase zunehmen. Während also die Konzentration der einzelnen Phasen unverändert bleibt, steigt die Gesamtkonzentration der beiden flüssigen Phasen; um diese handelt es sich aber in unserem Diagramm. Demnach geht die

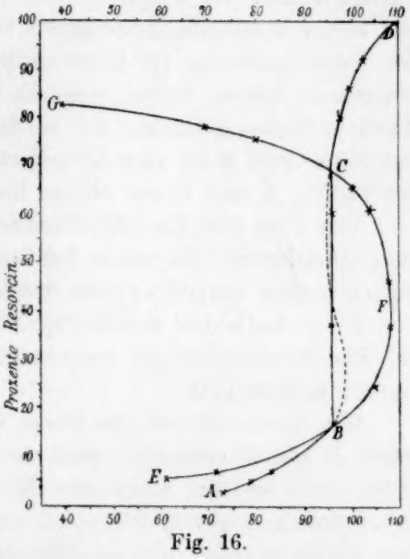


Fig. 16.

[1]) Vergl. J. Walker, Diese Zeitschr. 5, 193 (1890).

Kurve von B an geradlinig vertikal nach oben, bis sie die Löslichkeitskurve der Flüssigkeit im Punkte C wieder schneidet. Wir setzen dabei voraus, dass der feste Körper in so grosser Menge vorhanden war, dass dieser Punkt erreicht werden kann. Hier verschwindet die zweite flüssige Phase, wir haben es von C an wieder mit drei Phasen, also mit einem vollständig heterogenen Gleichgewicht zu thun. Man findet die Konzentrationen im Quadrupelpunkt, die sich nicht leicht direkt bestimmen lassen, indem man die Punkte der Löslichkeitskurve des flüssigen Stoffes aufsucht, die zu der leicht bestimmbaren Temperatur des Schmelzens unter dem Lösungsmittel gehören. In dieser Weise sind die Punkte B und C der obigen Kurve ermittelt worden.

Von C an geht die Löslichkeitskurve für den festen Stoff weiter bis zum Schmelzpunkt der reinen Substanz; wenn keine Änderung des Molekularzustandes eintritt, so muss der letzte Teil der Kurve geradlinig sein.

Unterhalb des Schmelzpunktes unter dem Lösungsmittel ist das Gleichgewicht zwischen den beiden flüssigen Phasen immer metastabil.

Man kann sich nun die Frage vorlegen: Wie wird die Kurve zwischen B und C verlaufen, wenn die Abscheidung der zweiten flüssigen Phase nicht eintritt, wenn also die Lösung an dieser übersättigt und daher homogen bleibt? Wie ich erwähnt habe, konnte ich nirgends eine Übersättigung an einer Flüssigkeit beobachten, demnach war es auch nicht möglich, einen Punkt dieses Verbindungsstückes zu finden. Trotzdem kann kein Zweifel sein, dass auch hier metastabile Zustände möglich sind, und daher ist die theoretische Frage nach dem Verlauf dieser Kurve nicht sinnlos. Es ist klar, dass die Kurve nirgends einen Knick haben kann, da mit keiner der beiden Phasen irgendwo eine sprungweise Änderung vor sich geht. Daraus folgt als einfachste und wahrscheinlichste Annahme, dass das kontinuierliche Verbindungsstück zwischen den Punkten B und C die Form eines S hat, wie ich auch in der Figur angedeutet habe.

Es ist noch eine andere Beziehung zwischen den Löslichkeitskurven eines Stoffes im festen und im flüssigen Zustand möglich; es kann nämlich auch der Fall eintreten, dass die beiden Kurven gar keinen gemeinsamen Punkt besitzen. Experimentell sind bisher erst zwei derartige Beispiele studiert worden, nämlich Salicylsäure und Wasser durch Alexejew[1]), und das Kaliumsalz des Trinitro-*o*-phenylmethylnitramins und Wasser durch Roozeboom[2]). Der Verlauf der Kurven in beiden Fällen ist schematisch durch Fig. 17 dargestellt.

[1]) l. c. [2]) l. c.

Alle Systeme, die zwei flüssige Schichten enthalten, sind hier metastabil, und durch das Einbringen eines Krystalls ist die zweite Schicht unter allen Umständen zum Verschwinden zu bringen. Man kann die beiden Schichten nur erhalten, wenn man die Lösung so weit erwärmt hat, dass die letzte Spur des festen Körpers verschwunden ist. Wenn man nun abkühlt, so scheidet sich der Körper zuerst in flüssiger Form ab, wie ja immer zuerst die metastabile Phase auftritt[1]).

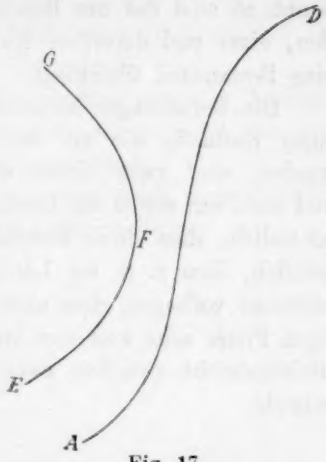


Fig. 17.

Alexejews Beobachtungen sind in dieser Beziehung sehr aufklärend. Er hat gesehen, dass aus einer 50%igen Lösung von Salicylsäure in Wasser sich nur feste Säure abscheidet, wenn die Lösung nur bis etwa 90° erwärmt war. Hatte man sie aber einmal auf eine etwa 10° höhere Temperatur gebracht, so schied sich stets die Säure in flüssigem Zustand ab. Alexejew fasst die Sache so auf, dass beim Erwärmen die Lösung der festen Säure in damit isomere Lösung der flüssigen Säure übergegangen war. Es handelt sich offenbar nur darum, ob noch Spuren der festen Säure vorhanden waren oder nicht. Beim Erwärmen auf 100° werden dieselben zerstört; ist dies geschehen, so scheidet sich beim Abkühlen zuerst die metastabile flüssige Phase ab.

In diesem Fall ist ein Schmelzen des festen Körpers unter dem Lösungsmittel nicht möglich.

Die Löslichkeitskurve des festen Körpers wird in ihrem untersten Teil einer Dampfdruckkurve ähnlich sein. Über ihren weiteren Verlauf haben wir dann keine genaueren Anhaltspunkte, nur das eine wissen wir, dass sie von jeder Ordinate nur einmal geschnitten werden kann. Sie wird also hier nicht die *S*-förmige Gestalt haben können, wie die theoretische Kurve im ersten Fall, in dem sie, wie bei Resorcin und Benzol, die Gleichgewichtskurve für die beiden flüssigen Phasen schneidet. Sie endet dann beim Schmelzpunkt des reinen festen Körpers. Nahe unterhalb desselben wird sie als Kurve für die Gefrierpunktserniedrigung geradlinig verlaufen. Die von Bancroft[2]) aufgeworfene Frage, wo die Löslichkeitskurve in die Gefrierpunktskurve übergeht, ist gegenstandslos.

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **22**, 306 (1897).

[2]) Journ. of phys. chem. **1**, 141 (1896).

Es sind das nicht zwei verschiedene Kurven; wenn man das obere Ende der Kurve die Gefrierpunktskurve, das untere die Löslichkeitskurve nennt, so sind das nur Bezeichnungen für die nicht scharf abzugrenzenden, einer und derselben Kurve angehörigen Endstücke, in denen der eine Bestandteil überwiegt.

Die Beziehungen zwischen der Löslichkeit im festen und im flüssigen Zustand, wie sie durch Salicylsäure und Wasser repräsentiert werden, sind zwar bisher erst in zwei Beispielen beobachtet worden und wohl nur selten der Beobachtung zugänglich. Trotzdem ist es wahrscheinlich, dass diese Erscheinung sehr häufig ist; es ist sehr leicht möglich, dass z. B. bei Lösungen von Salzen in Wasser ähnliche Verhältnisse vorliegen, dass aber hier das Existenzgebiet der zweiten flüssigen Phase sehr weit vom stabilen Zustand entfernt ist, und daher das Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen Schichten sich der Beobachtung entzieht.

VIII. Die Beziehungen zwischen Löslichkeit und chemischer Natur.

Da die Zahl der untersuchten Flüssigkeitspaare nicht sehr gross ist, und ihre Auswahl nicht in der Absicht geschah, den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und chemischer Natur zu erforschen, so ist es begreiflich, dass die Ergebnisse über diesen Punkt, die sich dem vorliegenden Versuchsmaterial entnehmen lassen, nicht sehr zahlreich und nicht sehr sicher sind. Ich werde daher nur ganz kurz auf einige Punkte eingehen.

Eine ganz exzeptionelle Stellung nimmt das Wasser ein, in welchem die überwiegende Mehrzahl der übrigen Flüssigkeiten nur zum Teil löslich ist. Dagegen sind die letzteren unter einander zum grössten Teil vollkommen mischbar. Daher kommt es, dass das Wasser den einen Bestandteil der meisten untersuchten Flüssigkeitspaare bildet. Nur über die Löslichkeiten in Wasser liegen einigermassen ausführliche Versuchsdaten vor, und deshalb soll auch von diesen in erster Linie die Rede sein.

Zunächst ist die schon lang bekannte und oft angeführte Thatsache zu erwähnen, dass die Löslichkeit in einer homologen Reihe mit dem Kohlenstoffgehalt abnimmt. Dabei machen sich aber auch konstitutive Einflüsse geltend; so liegt z. B. die kritische Lösungstemperatur für die Isobuttersäure bei 24·7°, für die normale Buttersäure dagegen erst unter 0°; ferner sind die Löslichkeitskurven der verschiedenen Butylalkohole wesentlich voneinander verschieden.

Unter den untersuchten Flüssigkeiten sind organische Basen die einzigen, bei deren Lösungen in Wasser eine untere kritische Temperatur beobachtet wurde.

Die Erscheinung des Minimums der Löslichkeit tritt nur auf bei Alkoholen, Ketonen, dem Äther und dem Chloroform.

Alle übrigen Substanzen lieferten die gewöhnliche, der Analogie mit den kritischen Erscheinungen entsprechende Kurve, auch das Anilin, das sich also nicht den übrigen Basen anschliesst.

Wenn man die Haupttypen der Flüssigkeiten nach ihrer Löslichkeit in Wasser ordnet, so kommt man auf folgende Reihe:

Wasser,
niedere Fettsäuren,
niedere Alkohole,
niedere Ketone,
niedere Aldehyde,
Nitrile,
Phenole,
aromatische Aldehyde,
Äther,
Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe,
Schwefelkohlenstoff,
Kohlenwasserstoffe.

Es ist wahrscheinlich, dass man aus dieser Reihe nicht nur das Verhalten der Flüssigkeiten gegen Wasser, sondern auch die Löslichkeitsbeziehungen der einzelnen Glieder unter einander entnehmen kann. Je weiter nämlich in dieser Reihe zwei Substanzen voneinander abstehen, um so weniger lösen sie sich gegenseitig; so ist die Ameisensäure mit Schwefelkohlenstoff, Benzol und Hexan, bei gewöhnlicher Temperatur nicht mischbar, ebenso der Methylalkohol; auch bei Äthylalkohol und Schwefelkohlenstoff tritt unterhalb — 14° eine Trennung in zwei Schichten ein. Dagegen sind sämtliche Alkohole in Äthylalkohol und wahrscheinlich auch sämtliche Säuren in Essigsäure vollkommen löslich. Ferner sind alle Kohlenwasserstoffe mit einander, mit Schwefelkohlenstoff, mit Äther und den Halogenderivaten vollkommen mischbar.

Die Reihe giebt natürlich nur eine rohe qualitative Übersicht. Wollte man versuchen, sie quantitativ zu verwerten so müsste man die Abstände zwischen den einzelnen Gliedern sehr verschieden gross machen; während z. B. das Wasser von den anderen Gliedern weit absteht, ebenso die ersten Glieder der Säure- und der Alkoholreihe von ihren

nächsten Homologen, kommen die Substanzen dieser Reihen einander um so näher, je mehr Kohlenstoff sie enthalten. Die letzten Glieder: Äther, die Halogenderivate, Schwefelkohlenstoff und die Kohlenwasserstoffe müssten einander wieder sehr nahe stehen. Irgend einen Versuch, diese Beziehungen quantitativ auszuführen, mache ich nicht, da die Beobachtungen zu wenig zahlreich sind und auch noch gar nicht klar ist, was man eigentlich vergleichen soll: die Löslichkeiten bei einer bestimmten Temperatur oder die kritische Lösungstemperaturen oder die kritischen Konzentrationen.

Man kann sich nun weiter die Frage vorlegen, nach welcher anderen Eigenschaft man die Substanzen ordnen muss, damit sie in der gleichen Reihenfolge stehen. Man findet, dass dies mit ziemlicher Annäherung für die Dielektrizitätskonstante der Fall ist.

In der folgenden Tabelle sind die Dielektrizitätskonstanten verschiedener Flüssigkeiten nach den Angaben von Drude[1]) mitgeteilt:

Wasser	81.7	Acetylaceton	26
Ameisensäure	57	Acetaldehyd	21.1
Essigsäure	6·46	Propylaldehyd	18.5
Isobuttersäure	2·60	Phenol	9
Methylalkohol	32·5	Anilin	7.15
Äthylalkohol	21·7	Furfurol	39·4
Isobutylalkohol	6·1	Äther	4·36
Aceton	20.7	Chloroform	4·95
Methyläthylketon	17·8	Schwefelkohlenstoff	2·64
Diäthylketon	17·0	Benzol	2·26

Auch hier steht wie bei der Reihe der Löslichkeiten ganz vorn das Wasser, dann folgen Ameisensäure und Methylalkohol; in der Mitte stehen in beiden Reihen Ketone, Aldehyde und Phenole, den Schluss bilden Äther, Halogenderivate, Schwefelkohlenstoff und die Kohlenwasserstoffe. Dagegen bilden bedenkliche Ausnahmen die Isobuttersäure und das Furfurol.

Die beiden Reihen sind ungefähr die gleichen, aber von einem genauen Parallelismus kann nicht die Rede sein. Es ist demnach wahrscheinlich, dass zwar ein Zusammenhang zwischen der Löslichkeit zweier Flüssigkeiten und der Differenz ihrer Dielektrizitätskonstanten existiert, dass aber ausser derselben noch andere Faktoren in Frage kommen.

So überraschend anfangs eine Beziehung zwischen Löslichkeit und Dielektrizitätskonstante erscheint, so lässt sie sich doch im Anschluss

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 267 (1897).

an einen von Ph. A. Guye[1]) entwickelten Gedankengang begreifen. Dieser Forscher hat gezeigt, dass bei einem einheitlichen Stoff die Dielektrizitätskonstante mittels der Formel von Clausius-Mossotti und der Gleichung von van der Waals mit den kritischen Daten zusammenhängt: Die Grösse, die van der Waals mit b bezeichnet und das Kovolumen nennt, ist nämlich einerseits eine Funktion der Dielektrizitätskonstanten, andererseits proportional dem kritischen Volumen und dem kritischen Koëffizienten, d. h. dem Quotienten aus der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck. Die kritische Konzentration eines Gemenges hängt von einer Konstanten b_x ab, die hier an Stelle des b tritt; dies b_x steht aber wieder in Beziehung zu den Werten von b für die einfachen Stoffe[2]) und also auch zu ihren Dielektrizitätskonstanten.

Ich habe nicht versucht diese Gedanken noch mehr im einzelnen auszuführen oder mathematisch zu formulieren, da doch nur ein annähernder Parallelismus besteht.

IX. Zusammenfassung.

Nach Besprechung der Bedeutung der gegenseitigen Lösungserscheinungen von Flüssigkeiten und des kritischen Lösungspunktes und Anführung der auf diesem Gebiet vorliegenden Untersuchungen wurden die eigenen Versuche mitgeteilt, die sich auf zwölf Flüssigkeitspaare erstreckten.

In 11 Fällen wurde eine kritische Lösungstemperatur gefunden, und in dem einen Fall, in dem sie sich nicht erreichen liess, konnte aus dem Verlauf der Kurve mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit auf die Existenz einer solchen geschlossen werden. In 9 Fällen war eine obere kritische Temperatur vorhanden, d. h. eine Temperatur, oberhalb welcher vollkommene Mischbarkeit eintritt, in 2 eine untere kritische Temperatur, d. h. eine untere Grenze für die Koëxistenz der beiden flüssigen Phasen.

In einigen Fällen zeigt die Kurve im unteren Ast ein Minimum und manchmal auch im oberen ein Maximum, wodurch die Vermutung nahegelegt wird, es könnten sämtliche Löslichkeitskurven geschlossen sein.

Eine theoretische Betrachtung ergab im Einklang mit den Versuchen, dass es eine zusammenhängende Löslichkeitskurve giebt. Ferner wurde die bekannte Abhängigkeit des Temperaturkoëffizienten der Lös-

[1]) Thèses, p. 105. Paris 1891.

[2]) H. A. Lorentz, Wied. Ann. 12, 134 (1881). — van der Waals, Diese Zeitschr. 5, 135 (1890).

lichkeit von der Lösungswärme, sowie die Beziehungen zwischen dem osmotischen, bezw. Dampfdruck und der Konzentration für mischbare und teilweise lösliche Flüssigkeitspaare erörtert.

Das Gesetz des geraden Durchmessers, das sich aus der Analogie mit den kritischen Erscheinungen hatte voraussehen lassen, zeigt sich bei allen Löslichkeitskurven mit einer oberen kritischen Lösungstemperatur erfüllt.

Dagegen wurde das Gesetz der übereinstimmenden Zustände in seiner Anwendung auf Lösungen im allgemeinen nicht bestätigt gefunden, und zwar weder, wenn man die Konzentration nach dem Gewicht, noch wenn man sie nach dem Volumen definiert.

Die Untersuchung der Beziehungen zwischen der Löslichkeit im flüssigen und im festen Zustand an der Hand fremder und eigener Messungen ergab, dass hier zwei Fälle zu unterscheiden sind: Entweder schneidet die Löslichkeitskurve für den festen Körper diejenige für den flüssigen Körper oder nicht. Im ersteren Fall kann ein Schmelzen unter dem Lösungsmittel eintreten, im zweiten sind zwei miteinander im Gleichgewicht stehende flüssige Schichten immer metastabil.

Der Einfluss der chemischen Natur auf die Löslichkeit wurde besprochen; dabei ergab es sich als wahrscheinlich, dass ein angenäherter Zusammenhang der gegenseitigen Löslichkeit von Flüssigkeiten mit ihrer Dielektrizitätskonstanten besteht.

Katalytische Wirkungen auf die Geschwindigkeit der Oxydation des Natriumsulfits durch den Sauerstoff der Luft.

Von

Samuel Lawrence Bigelow.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Inhalt: Einleitung. — 1. Methode. — 2. Der Apparat. — 3. Katalytische Wirkung von 7 Substanzen. — 4. Neue Abweichungen. — 5. Das Wasser. — 6. Die Luftgeschwindigkeit. — 7. Verschiedene Konzentrationen des Sulfits. — 8. Additiver Einfluss der Katalysatoren. — 9. Katalytischer Einfluss verschiedener Substanzen. — Schluss.

Einleitung.

Für die Erscheinung, dass der Verlauf einer Reaktion durch die Anwesenheit irgend eines indifferenten Körpers ermöglicht, oder die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflusst wird, führte Berzelius den Namen „Katalyse“ ein. Den betreffenden Körper findet man nach der Reaktion unverändert wieder vor. Mitscherlich nannte dieselbe Erscheinung „Kontaktwirkung“, und seither finden sich diese beiden Ausdrücke ziemlich gleich häufig in der Litteratur vor.

Viele Forscher haben sich mit dem Problem der Katalyse beschäftigt und die verschiedensten experimentellen Thatsachen ans Licht gefördert. Es wäre hier nicht am Platz, auch nur den Versuch zu machen, die einzelnen Fälle der katalytischen Erscheinungen oder die verschiedenen im Laufe der Zeit hervorgegangenen Hypothesen anzuführen. Es würde mehr Raum beanspruchen, als mir zur Verfügung steht.

Dass aber, namentlich in neuerer Zeit, das Problem der Katalyse so in den Vordergrund getreten ist, kann nicht Wunder nehmen, zeigt sich doch überall in der heutigen Technik[1]) das Bestreben, auf dem schnellsten Wege mit dem Gegebenen — Gefordertes herzustellen. Im Gegensatz zur Mechanik, wo die Beschleunigung eines Prozesses zugleich einen Energieverbrauch in sich schliesst, also nur durch einen Mehraufwand von Arbeit zu beschaffen ist, zeigt es sich hier, dass die katalytischen Erscheinungen ein Mittel in die Hand geben, um kostenlos in gegebener Zeit das Doppelte und mehr zu leisten, als es sonst möglich wäre. Das klassische Beispiel hierfür ist die Fabrikation der Schwefelsäure.

[1]) Vergl. Ostwald, Das physik.-chemische Institut der Universität Leipzig. Einweihungsrede S. 42.

Ein anderer grosser Vorteil, den die Beherrschung der katalytischen Erscheinungen uns an die Hand giebt, besteht darin, dass wir imstande sein werden, den Verlauf zweier gleichzeitiger Reaktionen nach Belieben zu ändern und zu regeln, das heisst, durch den Zusatz eines passenden Katalysators die eine der Reaktionen zu beschleunigen, die andere zu verzögern.

Was jedoch am meisten zur Untersuchung der katalytischen Vorgänge lockt, ist die Thatsache, dass der ganze Lebensprozess auf Oxydations- und Reduktionsvorgängen beruht, und gerade diese in besonderem Masse katalytischen Wirkungen unterworfen sind. Es scheint demnach, als ob eine genaue Kenntnis aller quantitativen Beziehungen der katalytischen Erscheinungen es uns vielleicht einmal ermöglichen wird, einen tieferen Einblick in die Gesetze des „Wachsens" in der Natur zu thun. Heute jedoch ist, trotz der vielen Arbeiten auf diesem Gebiete die experimentelle Basis noch lange nicht breit genug, um es zu gestatten, ein Gesetz aufzustellen, und es lässt sich nicht voraussehen, ob und wie ein Körper die Geschwindigkeit einer gegebenen Reaktion beeinflussen wird.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Ostwald unternahm ich die vorliegende Arbeit über die Oxydation des Natriumsulfits. Mein Zweck war, zu den bisherigen noch einige quantitative Messungen über katalytische Wirkungen hinzuzufügen.

In der Litteratur findet sich eine Arbeit von Binnecker[1]), über die Oxydation der schwefligen Säure. Sein Verfahren besteht darin, schweflige Säure und Sauerstoff zugleich durch die Lösung des zu untersuchenden Katalysators während einer bestimmten Zeit hindurchzuleiten. Die gebildete Schwefelsäure wurde als Baryumsulfat gewogen. Er findet, dass Manganoxydulsulfat und Manganchlorür die grössten beschleunigenden Effekte hervorbrachten, und auch die Sulfate von Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Kadmium und Magnesium erwiesen sich ungefähr in dieser Reihenfolge wirksam. Wie es sich bald zeigen wird, bin ich bei meiner Arbeit, durch einen Vorschlag des Herrn Dr. Bredig, in ein anderes und so ganz und gar neues Gebiet geraten, dass weder diese Untersuchung, noch die vielen anderen Arbeiten, namentlich von Ostwald und van't Hoff, über katalytische Erscheinungen mit meiner Arbeit vorläufig in einfachem Zusammenhang[2]) zu stehen scheinen.

---

[1]) Metallsalze als Sauerstoffüberträger an schweflige Säure. Dissertation Tübingen 1887.

[2]) Vergl. allenfalls Centnerzwer, Diese Zeitschr. **26**, 1.

1. Methode.

Die dieser Arbeit zu Grunde liegende Methode bestand in folgendem: Ein Luftstrom wurde durch eine Lösung von Natriumsulfit geleitet, von Zeit zu Zeit wurden Portionen herauspipettiert und die noch vorhandene Menge von Sulfit jodometrisch bestimmt. Es war zu erwarten, dass durch Zusatz verschiedener Substanzen die Oxydationsgeschwindigkeit hätte beeinflusst werden können; und solch ein eventueller Einfluss sollte quantitativ gemessen werden. Ganz zufällig gelang es mir, wie ich im folgenden Kapitel zeigen werde, die Thatsache festzustellen, dass einige organische Substanzen auf diese Reaktion in höchst merkwürdiger Weise verzögernd wirkten. Dieses schien so interessant, dass die ganze Arbeit eine neue Wendung nahm, und ich machte es mir zur Aufgabe, diese verzögernden Einflüsse zu studieren. Es stellte sich nämlich heraus, dass manche organische Verbindungen die Eigenschaft besassen, in äusserst geringen Mengen den Verlauf der Reaktion erheblich zu verlangsamen. Das heisst, sie zeigten höchst ausgeprägte katalytische Eigenschaften. Meine Resultate dürfen nicht als absolut quantitative Messungen angesehen werden, es ist mir nur gelungen, unzweideutig die Reihenfolge der Wirksamkeiten festzustellen, und nur in angenäherter Weise die Grösse derselben. Die Zahl der bis jetzt untersuchten Substanzen ist relativ klein, weil es an und für sich sehr viel Zeit in Anspruch nahm, überhaupt übereinstimmende Resultate zu erhalten, indem geringe Spuren zufälliger und unkontrollierbarer Verunreinigungen ganz bedeutend die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflussen.

Die zu benutzende Jodlösung wurde hergestellt, indem 12·6864 g resublimiertes Jod in einer Lösung von 25—30 g Jodkalium gelöst und zu einem Liter verdünnt wurden. 100 ccm dieser Lösung wurden wieder zu einem Liter verdünnt. Diese Menge reichte zu etwa 5 Versuchen aus und änderte sich nicht wesentlich in der kurzen Zeit. Die $^1/_{10}$-norm. Jodlösung hält sich längere Zeit sehr gut. Die Lösung wurde mehrmals neu hergestellt, und der Wert der neuen Lösung stimmte immer mit dem der vorigen überein. Deswegen, und auch weil es sich fast ausschliesslich um relative Zahlen handelte, wurde keine peinliche Rücksicht auf den absoluten Wert der Jodlösung genommen. Die zum Gebrauch bestimmte Lösung des Natriumthiosulfats wurde so hergestellt, dass 10 ccm einer normalen Lösung zu einem Liter verdünnt wurden, sie war also $^1/_{100}$-norm. Bemerkenswert ist, dass eine normale Lösung von Thiosulfat schon zwei Jahre alt sein kann, ohne eine wesentliche Änderung erlitten zu haben. Ganz anders verhält sich das $^1/_{100}$-norm.

Thiosulfat, welches auffallend schnell seinen Titer verändert. Deshalb wurde der relative Wert der Thiosulfatlösung gegen Jod jeden Vor- und jeden Nachmittag festgestellt.

Die Bereitung und Aufbewahrung der Sulfitlösung bot einige Schwierigkeiten. Um das Salz rein zu erhalten, wurde etwa 1 kg in möglichst wenig Wasser gelöst. Die Temperatur war nicht höher als 38—40°, weil sonst leicht das Anhydrid ausfällt. Die Lösung wurde filtriert, in einem Becherglas mit Eis umgeben und unter beständigem Umrühren erfolgte die schnelle Krystallisation. Sobald etwa 300 g des Salzes erhalten waren, wurde dieses schnell von der Lösung getrennt, mit wenig Wasser gewaschen und noch feucht in etwa einem Liter Wasser gelöst.

Mittels Titration gegen $^1/_{10}$ Jod und allmähliche Verdünnung, wurde diese Lösung zu einer Konzentration von ungefähr $^1/_2$-norm. Stärke gebracht. Die absolute Konzentration wurde nicht bestimmt. Die Aufbewahrung der Lösung geschah anfangs unter einem Strom von Wasserstoff. Da sie sich aber dennoch langsam oxydierte, so wurde später die folgende Aufbewahrungsmethode angewandt: Meterlange Röhren von ca. 1·5 cm Durchmesser wurden sorgfältig mit Wasser gereinigt, ein bis zwei Stunden ausgedämpft und durch Luftdurchleiten getrocknet. Aus diesen Röhren wurden lauter kleine Röhrchen von 15—30 ccm Inhalt gefertigt. Diese wurden mit frisch bereiteter Sulfitlösung fast vollständig gefüllt und sofort zugeschmolzen. Etwa 60—70 solcher Röhrchen wurden auf einmal gemacht. Im Laufe der Untersuchungen wurden viermal solche Vorräte hergestellt, und als zuletzt mit verschiedenen Proben Versuche gemacht wurden, ergaben die ein Jahr alte Lösung, die sechs Monate alte Lösung und die frisch bereitete fast gleiche Oxydationsgeschwindigkeiten. Demnach konnte man schliessen, dass die Reinigungs- und Aufbewahrungsmethode dem Zwecke dieser Arbeit genügte.

Für einen Versuch wurde ein Halbliter-Messkolben mit Wasser fast gefüllt, — wenn die katalytische Wirkung einer Substanz untersucht werden sollte, — diese hinzugefügt, 5 ccm Sulfitlösung aus einem eben geöffneten Röhrchen dazugebracht, die Gesamtmenge auf 500 ccm aufgefüllt und geschüttelt, bis man annehmen konnte, dass die Mischung homogen geworden war. Die Konzentration des Sulfits war also schliesslich nahezu $^1/_{200}$-norm.[1]). Diese Lösung wurde in die Versuchsflasche gebracht, 25 ccm pipettiert und in 25 ccm $^1/_{100}$ normaler Jodlösung

[1]) Unter „normal" verstehe ich stets ein Molekulargewicht in Grammen, gelöst zu einem Liter Wasser, und nie ein Äquivalentgewicht.

hineingegossen. Während der Mischung, welche durchschnittlich 6 bis 8 Minuten in Anspruch nahm, hatte sich ein wenig des Sulfits oxydiert, so dass ein Überschuss von Jod stets vorhanden war (mit Ausnahme einiger weniger Fälle, die später mitgeteilt werden sollen). Dieser Überschuss wurde mit Thiosulfat (Stärke als Indikator) zurücktitriert, und der so erhaltene Wert war der Anfangspunkt. Atmosphärische Luft wurde eine bestimmte Zeitlang durch die übrige Sulfitlösung hindurchgeleitet, dann wieder 25 ccm herauspipettiert, in 25 ccm Jod gebracht und der Überschuss des Jods zurücktitriert, wie früher. Die Zunahme der nötigen Thiosulfatmenge war das Mass der Oxydation. Nach Bunsen[1]) darf man schweflige Säure nur dann gegen Jod titrieren, wenn die erstere in geringer Konzentration vorhanden ist, (etwa 0·03 bis 0·04 %). In einer ausführlichen Arbeit über diese Frage zeigte Volhard[2]), dass unrichtige Zahlen stets erhalten werden, wenn das Jod in einen Überschuss von Sulfit gegossen wurde. Wenn aber umgekehrt das Sulfit in einen Überschuss von Jod gebracht wurde, ergaben sich auch bei viel grösseren Konzentrationen richtige Zahlen. Diese Reihenfolge habe ich daher stets beobachtet.

2. Der Apparat.

Am Anfang wurde die Luft aus dem Laboratorium mittels einer Heissluftmaschine durch den Apparat gepumpt. Um gleichzeitig mehrere Versuche in Gang zu haben, wurden einige Flaschen parallel geschaltet, in ein Wasserbad von Zimmertemperatur gesetzt und die Luft auf die verschiedenen Flaschen mittels Quetschhähnen verteilt. Weit abweichende Geschwindigkeiten zeigten bald, dass weder mit Quetschhähnen, noch mit Glashähnen oder eingeschalteten Kapillarröhren der Luftstrom gleichmässig verteilt werden konnte. Die Flaschen wurden alsdann hintereinander geschaltet, — doch schien es, als konnte der Luftstrom nicht schnell genug hindurchgeleitet werden, um die Flüssigkeit immer mit Sauerstoff gesättigt zu halten! Ferner arbeitete die Maschine bald besser, bald schlechter, und sofort traten entsprechende Variationen in der Reaktionsgeschwindigkeit zu Tage. Die Heissluftmaschine wurde jetzt mit einer Wasserstrahlpumpe vertauscht, so dass jetzt die Luft durch die Versuchsflaschen gesaugt wurde. Sofort stieg die Reaktionsgeschwindigkeit ganz enorm, und auch als die Flaschen mit Eis umgeben wurden, blieb die Geschwindigkeit viel zu gross. Um

[1]) Mohr, Titriermethode. 7. Aufl. Seite 313.

[2]) Chem. Pharm. **242**, 94.

beschleunigende Effekte zu untersuchen, schien demnach die vorhandene Reaktion völlig unbrauchbar.

Hier bin ich Herrn Dr. Bredig für einen sehr guten Rat zu Dank verpflichtet. Er empfahl mir, den Einfluss anderer Lösungsmittel zu versuchen, und machte mich aufmerksam auf die Untersuchungen von Menschutkin[1]), wonach die Esterifizierung der Alkohole viel langsamer in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol und Xylol vor sich geht, wie auch die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid in hohem Grade von der Art der Lösungsmittel abhängt. Infolge dessen machte ich einen Versuch mit 20% Äthylalkohol und statt, dass wie bisher in 2—3 Minuten 50% des Sulfits oxydiert waren, zeigte es sich, dass überhaupt kaum eine Oxydation eingetreten war. Nach einigen Versuchen wurde die Menge des Alkohols bis 0·1 pro Mille herabgedrückt, und dennoch war der verzögernde Einfluss noch sehr bedeutend. Offenbar lag hier eine höchst interessante und bis jetzt unbekannte Erscheinung vor. Die Resultate blieben unter gleichen Bedingungen wohl von derselben Grössenordnung, doch zeigten sie unter einander starke Abweichungen. Äthylalkohol schienwegen seines Dampfdruckes bedenklich. Es wurde deshalb Glycerin versucht, und auch hier zeigte sich der nämliche Einfluss. Jetzt nahm die Untersuchung die Richtung an, die verzögernden Einflüsse verschiedener organischer Substanzen zu untersuchen. In einer ganzen Reihe von Versuchen, die jetzt angestellt wurden, um die Bedingungen festzustellen, unter denen einigermassen regelmässige Resultate zu erhalten waren, war die Versuchslösung $^1/_{4000}$-norm., in Bezug auf Glycerin. Die Resultate schwankten aber zwischen weiten Grenzen. Die Aufdeckung dieser grossen Unregelmässigkeiten hat mir viel Mühe gekostet. Zunächst glaubte ich, den Grund für dieselben in der Beschaffenheit der Luft suchen zu müssen, und es wurde die Luft des Laboratoriums durch Aussenluft ersetzt. Es half wenig. Um die Luftgeschwindigkeit zu messen, wurde eine Gasuhr zwischen die Versuchsflaschen und Wasserstrahlpumpe geschaltet, die grossen Abweichungen konnten aber nicht durch die verschiedenen Luftgeschwindigkeiten erklärt werden.

Bei der anfänglichen Versuchsanordnung musste im Laufe eines Versuches häufig der Luftstrom unterbrochen und die Flaschen geöffnet werden, um die einzelnen Portionen herauszupipettieren. Dabei wurde der Zeitfehler erhöht, und die Luft aus dem Laboratorium gelangte in

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 611; **6**, 41.

die Flaschen. Um dieses zu vermeiden, wurde ein drittes Rohr in die Versuchsflaschen eingeschmolzen, welches bis zum Boden der Flasche reichte. Aus diesem Rohr konnte die Flüssigkeit entnommen werden, ohne dass der Luftstrom unterbrochen werden musste. Von dem Momente, wo die Pipette an das Rohr gesetzt wurde, bis die Sulfitlösung in das Jod gebracht wurde, vergingen ungefähr 30—40 Sekunden. Diese Zeit, die jedesmal ziemlich die gleiche blieb, bedingte bei den schnellsten Versuchen, wo 50% in zwei Minuten oxydiert waren, eine Fehlerquelle von höchstens 3%. Ein anderer wesentlicher Vorteil dieses dritten Rohres bestand darin, dass noch vor der ersten Titration, — die als Anfangspunkt der Reaktion genommen wurde, — der Luftstrom bereits eine Zeitlang die Lösung durchströmt hatte, und auf diese Weise etwaige anfängliche Störungen beseitigt waren.

Trotz dieser Verbesserungen kamen unerklärliche Abweichungen vor. Noch weitere Vorsichtsmassregeln wurden hinzugefügt. Vor jedem Versuch wurden alle die Versuchsflaschen und die zugehörigen Röhren, wie auch der zur Zusammenstellung der Mischung dienende Messkolben mit Wasser und Dampf gereinigt. Die Versuche wurden in einem Ostwaldschen Thermostaten ausgeführt und die Temperatur des Wassers auf 20° gehalten. Die Luft, die durch die Versuchsflaschen gesaugt wurde, kam aus dem Freien durch ein Rohr, dessen Ende ungefähr 40 cm von der Aussenwand des Hauses entfernt und nach unten gebogen war, passierte zuvor eine grosse Schicht von Natronkalk, ein mit Watte gefülltes Chlorkalciumrohr, dann eine mit starker Natronlauge, eine mit Barytlösung, eine leere und eine mit destilliertem Wasser gefüllte Flasche, endlich eine Flasche, die die Versuchslösung enthielt. Diese Flasche wurde vorgeschaltet, damit sich die Luft wenigsten teilweise mit etwaigen Dämpfen sättige, die sie sonst der Versuchsflüssigkeit selbst entnommen hätte. So glaubte ich, es erreicht zu haben, dass die Luft kohlensäure- und staubfrei und mit Wasserdampf gesättigt die Lösung durchströmte. Zuletzt passierte die Luft noch eine Gasuhr, um dann zur Wasserluftpumpe zu gelangen. Alle Flaschen standen im Thermostat.

Als Verzögerer wurde jetzt Mannit angewendet, und ein vorläufiger Versuch zeigte, dass dieser auch einen beinah ebenso verzögernden Einfluss ausübte wie Äthylalkohol und Glycerin. Der Mannit bietet einige Vorteile vor dem Äthylalkohol und dem Glycerin, indem er als eine feste krystallinische Substanz leicht durch Umkrystallisieren rein erhalten werden kann, sich genau wägen lässt, ein grosses Molekulargewicht hat, nicht gärungsfähig ist und keinen messbaren Dampfdruck

besitzt. Der Schmelzpunkt des benutzten Mannits wurde zu 164—165° bestimmt. 2·2765 g wurden abgewogen und zu einem Liter Wasser gelöst, die Lösung war demnach $^1/_{80}$-norm. 10 ccm dieser Lösung in 500 ccm der Versuchslösung machte diese zu einer $^1/_{4000}$-norm. in Bezug auf den Verzögerer.

Ein Versuch zeigte, dass der Reaktionsverlauf langsamer war, wenn das benutzte Wasser zuerst ausgekocht war[1]). Da diese Thatsache der anfangs kleinen Menge gelösten Sauerstoffs zugeschrieben werden musste, so wurde jetzt vor dem Versuch durch das Wasser bei 20° Luft hindurchgeleitet, bis man annehmen konnte, dass es mit Luft gesättigt war. Die Konzentrationen der Verzögerer wurden so gewählt, dass ein Versuch nicht länger als 30 Minuten dauerte. Um leicht vergleichbare Daten zu erhalten, wurden die Titrationen stets nach 2, 4, 7, 15 und 30 Minuten ausgeführt.

Ein überraschendes Resultat gab ein Versuch, bei welchem zufälligerweise das Wasser in keiner Weise vorbereitet war. Kein verzögernder Zusatz war hinzugethan, es wurde einfach die Sulfitlösung untersucht — und die Oxydation ging viel schneller vor sich, als in einem unmittelbar vorangegangenen Versuch, — und doch bestand der einzige Unterschied darin, dass bei diesem das Wasser in der Weise vorbereitet war, dass ein Luftstrom ungefähr eine Stunde es durchlaufen hatte. Dass diese Vorbereitung einen so grossen verlangsamenden Einfluss ausüben konnte, verdächtigte die vorhandenen Gummischlauchverbindungen. Es wurde infolge dessen ein Versuch gemacht mit unvorbereitetem Wasser: Die Versuchslösung, die keinen weiteren Zusatz enthielt, wurde zwischen zwei Versuchsflaschen verteilt. Der Luftstrom passierte zuerst die Flasche *A* und dann die Flasche *B*. *A* war mit *B* durch einen drei Meter langen, noch nie gebrauchten Gummischlauch verbunden. Der Effekt konnte bald wahrgenommen, und der Versuch brauchte nicht länger als 7 Minuten fortgesetzt zu werden. Der Versuch wurde jetzt wiederholt, indem die Flaschen miteinander durch ein Glasrohr verbunden wurden, welches über die beiden aus den Flaschen herausragenden Röhren geschoben war. Die bei diesen beiden Versuchen erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

Die hier wiedergegebenen Zahlen bedeuten die Prozente der anfänglichen Menge der Sulfitlösung, die oxydiert sind.

---

[1]) Spätere Versuche mit gekochtem Wasser zeigten meistens einen langsameren, hin und wieder aber auch einen schnelleren Reaktionsverlauf, und es gelang nicht, den wirklichen Einfluss des Auskochens festzustellen.

Tabelle 1.

	I. 3 m Gummischlauch		II. Kein Gummischlauch	
	A.	*B.*	*A.*	*B.*
Minuten:	% Oxydation	% Oxydation	% Oxydation	% Oxydation
2	42·9	26·1	44·3	46·4
4	63·3	39·1	66·1	66·2
7	75·7	51·2	76·1	76·7

Die grossen Abweichungen des Versuches I und die unerwartet gute Übereinstimmung in den Werten des Versuches II dürften leicht glauben machen, nun sei des Rätsels Lösung gefunden, und der Gummischlauch allein wäre Schuld gewesen an den bisherigen unerklärlichen Unregelmässigkeiten. Dass dieses aber nicht der Fall war, zeigten die nächsten Versuche, bei welchen so wenig wie möglich Gummischlauch und nur solcher, der zuvor lange ausgedämpft war, verwendet wurde. Unregelmässigkeiten waren auch jetzt noch vorhanden, und es wurden die folgenden sechs Versuche angestellt:

1. Das Wasser wurde vorbereitet, indem während einer halben Stunde 122 Liter Luft hindurchgeleitet wurden.
2. In 4 Stunden 1091 Liter.
3. In 17 Stunden 3656 Liter.
4. Durch das Wasser, welches schon vorher auf eine Temperatur von 20° gebracht war, war keine Luft geleitet worden.
5. Vorher ausgekochtes Wasser wurde für den Versuch gebraucht.
6. Es wurde während des Versuches in den Luftstrom ein starker Kohlensäurestrom eingeführt.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Tabelle 2.

Versuchsnummer:	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Oxydierte Menge in % nach 2 Minuten	15·5	8·4	1·6	45·5	49·7	28·1
„ 4 „	24·7	14·5	—	64·7	69·6	39·1
„ 7 „	33·9	21·6	5·3	76·0	79·9	49·0
„ 15 „	47·8	34·7	9·7	84·9	88·8	65·1
„ 30 „	—	48·7	—	87·5	92·3	78·2
	30 Minuten Luft	4 Stunden Luft	17 Stunden Luft	Keine Luft	Keine Luft, gekocht	CO_2

Es tritt deutlich zu Tage, dass durch die Luftdurchleitung das Wasser geändert worden ist, und zwar in der Weise, dass — je mehr Luft hindurchgegangen war — desto langsamer die nachherige Oxy-

dation stattfindet. Die nächstliegende Annahme, um dieses zu erklären, wäre wohl, dass, je mehr Luft hindurchgegangen ist, desto mehr das Wasser von der Kohlensäure, die es vermutlich beim Stehen an der Luft absorbiert hat, befreit wird. Mit anderen Worten, kleine Mengen Kohlensäure wirken katalytisch stark beschleunigend. Dass dieses jedoch nicht die Ursache sein kann, beweisen die Versuche 5 und 6. Das Wasser des Versuches 5, welches gekocht war, enthält sicherlich weniger Kohlensäure, als das Wasser des Versuches 4, doch geht im ersteren Versuche die Oxydation etwas schneller vor sich. Die beträchtlichen Mengen Kohlensäure, die beim Versuch 6 der Luft hinzugefügt waren, bewirkten gerade das Gegenteil, die Kohlensäure wirkte verlangsamend. Die Ursache musste jetzt gesucht werden, entweder in den Reinigungsmitteln, oder in der Luft selbst. Um zwischen diesen zwei Möglichkeiten zu entscheiden, wurde aus dem Wege, den die Luft zu passieren hatte, der Natronkalk, die Natronlauge und der Baryt ausgeschaltet und die folgenden 4 Versuche gemacht:

In den Versuchen 7 und 8 wurde nur vorgewärmtes Wasser gebraucht.

Beim Versuche 9 wurde das Wasser vorbereitet, indem 1225 Liter Luft in $4^1/_3$ Stunden hindurchgeleitet wurden.

Beim Versuche 10 waren es 4096 Liter in $17^1/_2$ Stunden.

Die Resultate finden sich in der folgenden Tabelle:

Tabelle 3.

Versuchsnummer:	7.	8.	9.	10.
Oxydierte Menge in % nach 2 Minuten	52·3	55·4	52·8	45·3
„ 4 „	74·4	76·4	71·9	63·0
„ 7 „	84·9	86·9	83·8	76·6
„ 15 „	92·3	93·8	91·9	89·0
„ 30 „	—	—	—	—
	Keine Luft	Keine Luft	$4^1/_3$ Stunden Luft	$17^1/_2$ Stunden Luft

Offenbar lag die Ursache der vorherigen Abweichungen nicht an der Luft, sondern an den Reinigungsmitteln. Als naheliegend konnte man annehmen, dass der Natronkalk irgend eine Unreinigkeit enthielt, die mit der Luft in die Versuchslösung gelangte und hier ihren unkontrollierbaren Einfluss ausübte. Es ergab sich demnach, dass die Bestrebung, die Kohlensäure der Luft auszuschliessen, eine Fehlerquelle mit sich gebracht hatte, die weit grösser war, als wie sie es durch die Kohlensäure selbst auch im schlimmsten Falle hätte werden können. Deshalb wurden fortan bis auf die Watte und das destillierte Wasser alle Reinigungsmittel der Luft fortgelassen.

3. Untersuchung der katalytischen Wirkung von 7 Substanzen.

Zunächst untersuchte ich den Einfluss der Konzentrationen der Mannitlösung. Das benutzte Wasser war nur auf 20° vorgewärmt und sonst in keiner Weise vorbereitet. Der Verlauf der reinen Reaktion (ohne Zusatz) in der Tabelle 4 ist aus den Versuchen 13, 14 und 15 zu ersehen. No. 13 zeigt die kleinste, und No. 14 die grösste der erhaltenen Geschwindigkeiten. Die Reihe 15 zeigt die Mittelwerte von sieben solchen Versuchen, die an verschiedenen Tagen in einem Zeitraume von drei Wochen gemacht wurden. Der Versuch 16 zeigt den Reaktionsverlauf einer Sulfitlösung, die $^1/_{20000}$, Versuch 17, die $^1/_{40000}$-norm. in Bezug auf Mannit war. Um die Grenzen zu erfahren, wie weit man die Verdünnung treiben könne, oder wie wenig Mannit noch eine deutliche Änderung der Geschwindigkeit hervorbringt, wurden der Versuch 18 mit $^1/_{160000}$ und 19 mit $^1/_{320000}$-norm. Lösung in Bezug auf Mannit gemacht.

Tabelle 4.

			Mittel aus 7:	Mittel aus 2:	Mittel aus 2:		
Versuchsnummer:	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.
Oxydierte Menge in % nach 2 Minuten	43·6	52·5	48·2	—	9·0	27·1	43·0
„ 4 „	65·5	72·4	69·0	8·4	16·8	44·7	63·8
„ 7 „	78·7	83·8	80·2	13·8	26·0	60·1	77·0
„ 15 „	89·2	92·0	89·6	26·0	45·2	80·6	88·4
„ 30 „	—	—	94·7	43·1	63·8	90·9	—
Mannit-Zusatz:	0	0	0	$^1/_{20000}$	$^1/_{40000}$	$^1/_{160000}$	$^1/_{320000}$

In den „Normalversuchen", wie ich fortan die ohne einen Zusatz nennen werde, ist die grösste Abweichung von dem Mittelwert bei der Titration nach zwei Minuten in dem Versuch 13 zu finden, und diese beträgt etwas mehr als 10% des kleinsten Wertes. Ein Zeitfehler von etwa 12 Sekunden in dem mechanischen Auspipettirungs-Verfahren würde diese Abweichung erklären. Aus der obigen Tabelle kann man ersehen, dass in einer Verdünnung von $^1/_{160000}$-norm., der Einfluss des Mannits noch ganz deutlich und unzweifelhaft zu Tage tritt. Es kommen 800 Molekeln des Natriumsulfits auf eine Molekel Mannit, und doch ist die Oxydationsgeschwindigkeit auf die Hälfte gesunken. Offenbar handelt es sich hier um eine Wirkung rein katalytischer Art. Die absolut vorhandene Menge Mannit beträgt etwa 1·14 mg pro Liter; nur 200 ccm wurden zu einem

Versuch gebraucht und nur 25 ccm zu jeder Titration, entsprechend etwa 0·03 mg Mannit. So zeigt sich hier eine Empfindlichkeit, wie wir sie ähnlich wohl nur bei den elektrischen Leitfähigkeitsmessungen kennen. Es ist dieses um so interessanter, als es Untersuchungen von höchst verdünnten Lösungen gestattet, unter Anderem von organischen Substanzen, die so gut wie unlöslich in Wasser sind.

Es wurden jetzt verschiedene organische Substanzen auf ihre katalytischen Einflüsse unter den oben genannten Bedingungen untersucht. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, schien es zweckmässig, diejenigen Konzentrationen einer jeden Substanz zu suchen, die ein und denselben Einfluss haben. Es wurden diejenigen Konzentrationen der organischen Substanzen ermittelt, durch welche die Oxydationsgeschwindigkeit derart vermindert wurde, dass 50% des Sulfits nach 30 Minuten oxydiert waren. Da diese Konzentration nicht genau getroffen werden konnte, so musste sie durch Interpolation gefunden werden. Solch eine Interpolation ist nur berechtigt, wenn man annimmt, dass der Einfluss des Katalysators eine additive Eigenschaft ist, dass heisst, dass jede nachfolgende Vergrösserung seiner Konzentration die Zeit bis zu einem bestimmten Stadium der Oxydation proportional seiner Menge vermehrt. Dass solch eine Proportionalität vorliegt, war schon früher durch Experimente wahrscheinlich gemacht, und in einer Reihe von Versuchen, die später erörtert werden soll, wird es sich zeigen, dass zwischen gewissen Grenzen für den Fall des Mannits eine derartige Proportionalität in der That besteht. Aus den Versuchen 16 und 17 ergeben sich die nötigen Daten, um den gesuchten Wert für Mannit zu berechnen, und es ergiebt sich, dass eine Lösung von 0·0000417 $= {}^{1}/_{23970}$-norm. Mannit erforderlich ist, um eine Geschwindigkeit von 50% Oxydation in 30 Minuten hervorzubringen.

Zunächst wurden Glycerin, Isobutylalkohol, weinsaures Kalium, bernsteinsaures Natrium, Phenol und Benzaldehyd untersucht, um die oben erwähnten Konzentrationen für einen jeden dieser Körper zu bestimmen. Einige der Versuche sind in der Tabelle 5 wiedergegeben. Die Konzentrationen der Zusätze sind dort eingetragen und brauchen hier nicht wiederholt zu werden, Klammern fassen diejenigen Versuche zusammen, die zur Berechnung einer gesuchten Konzentration gebraucht wurden.

Ausser Mannit wurden die Substanzen (die alle von Kahlbaum bezogen waren) weder gereinigt, noch geprüft, weil die gefundenen Werte keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, und es mein Hauptzweck war, über ein ziemlich weites Gebiet eine Übersicht zu

Tabelle 5.

Versuchsnummer:	Mittel aus 7: 15.	Mittel aus 2: 20.	Mittel aus 2: 21.	22.	Mittel aus 2: 23.	Mittel aus 2: 24.	Mittel aus 2: 25.	Mittel aus 2: 26.	27.	Mittel aus 2: 28.	Mittel aus 2: 29.	30.
Oxydierte Menge in % nach 2 Minuten	48·2	—	8·2	3·5	6·2	—	—	—	—	—	41·4	53·5
„ 4 „	69·0	10·2	16·4	6·3	11·4	11·5	1·8	5·8	6·0	11·0	60·5	74·0
„ 7 „	80·2	16·0	25·2	10·2	16·4	18·2	3·5	10·6	10·4	18·2	74·3	83·4
„ 15 „	89·6	29·4	42·2	19·3	30·2	32·8	11·4	24·6	21·5	34·4	87·2	90·9
„ 30 „	94·7	47·0	61·8	33·0	49·2	50·9	50·3	48·0	41·8	59·3	—	—
Zusatz:	0	$^1/_{20000}$	$^1/_{40000}$	$^1/_{20000}$	$^1/_{40000}$	$^1/_{4000}$	$^1/_{20}$	$^1/_{4000}$	$^1/_{40000}$	$^1/_{80000}$	0	0
		Glycerin		Isobutylalkohol		weinsaures Kalium	bernsteins. Natr.	Phenol	Benzaldehyd			
Gesuchte Konzentration:			$^1/_{22270}$		$^1/_{40000}$	$^1/_{4000}$	$^1/_{20}$	$^1/_{4000}$		$^1/_{52350}$		

gewinnen. Bedenkt man ferner, wie wenig Substanz überhaupt angewendet wurde, so sieht man, dass der Einfluss einer Verunreinigung von 1 oder 2% verschwindend klein ist. Nur in dem Fall, dass die Substanz einen kleinen, und die Unreinigkeit einen sehr grossen Einfluss hat, kann der Verzögerungseffekt verschleiert werden. Dann aber würden erst grössere Mengen die gesuchte Verzögerung bewirken; und es beanspruchten doch das grössere Interesse solche Substanzen, die in sehr kleinen Quantitäten schon einen grossen Einfluss ausüben. Einen Fall, wo Verunreinigungen sicherlich vorhanden sind, zeigt der Versuch 25 mit bernsteinsaurem Natrium. Aber hier sind auch sofort Anomalien zu entdecken. Erstens muss eine relativ grosse Menge angewandt werden, um den gewünschten Effekt zu erzeugen, und zweitens zeigt sich die eigentümliche Erscheinung, dass die Oxydationsgeschwindigkeit um so grösser wird, je weiter die Oxydation vorgeschritten ist. Zwar könnte dieses darin seinen Ursprung haben, dass der Verzögerer wegen seiner grossen Dampfspannung von dem Luftstrom allmählich mit fortgerissen wird. Und in der That ist solch ein Fall auch später beobachtet worden. Doch dem bernsteinsauren Natrium kann man keine so grosse Dampfspannung zuschreiben, und man wird zu dem Schluss geführt, dass bernsteinsaures Natrium einen nur sehr geringen Einfluss haben kann, und die beobachtete Verzögerung zum grössten Teil auf eine Verunreinigung geschoben werden muss, die einen ziemlich grossen Einfluss hat und während des Verlaufs der Reaktion verschwindet. Die Versuche mit weinsaurem Kalium und bernsteinsaurem Natrium wurden angestellt, um zu sehen, ob die Anwesenheit der Hydroxylgruppe in Zusammenhang mit dem verzögernden Einfluss steht. Nach den Ergebnissen zu urteilen, scheint es wohl so zu sein. Die Hydroxylgruppe als

solche scheint zu verzögern, doch ist ihr Einfluss nicht sehr bedeutend, sonst hätte man nicht 10 mal so viel weinsaures Kalium als Isobutylalkohol brauchen müssen, um in 30 Minuten 50 % Oxydation zu erhalten. Interessant sind aber auch die Versuche mit Benzaldehyd, welcher den bisher grössten Einfluss zeigte. Ich will später auf diesen Punkt wieder zurückkommen.

Der Verlauf der Reaktion ist in der Fig. 1 in Kurven dargestellt. Die Ordinaten geben an, wieviel Prozente oxydiert sind, und auf der Abscissenaxe sind die Zeiten aufgetragen. Die Zahlen beziehen sich auf die Versuchsnummern. Die Kurven 15, 16, 21, 23 und 24, das heisst, die Reaktionen ohne Zusatz, mit Mannit, Glycerin, Isobutylalkohol und weinsaurem Kalium verhalten sich in normaler Weise, indem der Verlauf der Reaktion mit einer Abnahme der Geschwindigkeit verbunden ist. Die Kurve 27 (mit Benzaldehyd) ist fast geradlinig, während die Kurve 25 (mit bernsteinsaurem Natrium) ausgeprägt eine Krümmung in der entgegengesetzten Richtung zeigt. Dieses kann, wie schon erwähnt, nicht anders gedeutet werden, als dass ein Verzögerer während der Reaktion verschwindet, oder ein Beschleuniger entsteht. Das Verhalten der Kurve 26 (mit Phenol) zeigt einige Anomalien, die schwerer zu erklären sind. Es scheint fast, als hätte die Kurve einen Wendepunkt, und man könnte schliessen, dass die Luft am Anfang Phenol schneller mit sich fortreisst, als später. Die gesuchten Konzentrationen der Substanzen, welche 50 % Oxydation in 30 Minuten hervorrufen, sind die folgenden: Mannit $^1/_{23970}$, Glycerin $^1/_{22270}$, Isobutylalkohol $^1/_{40000}$, weinsaures Kalium $^1/_{4000}$, bernsteinsaures Natrium $^1/_{20}$, Phenol $^1/_{4000}$, Benzaldehyd $^1/_{52350}$-norm.

Irgend ein Gesetz in diesen Zahlen konnte nicht entdeckt werden, auch haben die Zahlen kein weiteres Interesse, als dass sie gestatten, die Reihenfolge festzustellen, in welcher die untersuchten Substanzen wirksam sind.

Diese Reihenfolge ist: Benzaldehyd, Isobutylalkohol, Mannit, Glycerin, Phenol, weinsaures Kalium, bernsteinsaures Natrium.

Das letztere hat wahrscheinlich einen sehr geringen Einfluss. Der Vorrat Wasser, mit dem die obigen Versuche im Lauf von 6 Wochen durchgeführt waren, wurde von Zeit zu Zeit durch einen Normalversuch geprüft und zeigte keine wesentliche Änderung, bis nach Beendigung der Reihe, wo der Normalversuch 29 (Tabelle 5) lehrt, dass jetzt das Wasser sich doch ein wenig geändert hatte, und eine Verunreinigung enthielt, die einen kleinen verzögernden Einfluss ausübte. Dass es sich in der That um eine Änderung des Wassers handelte, ist aus dem

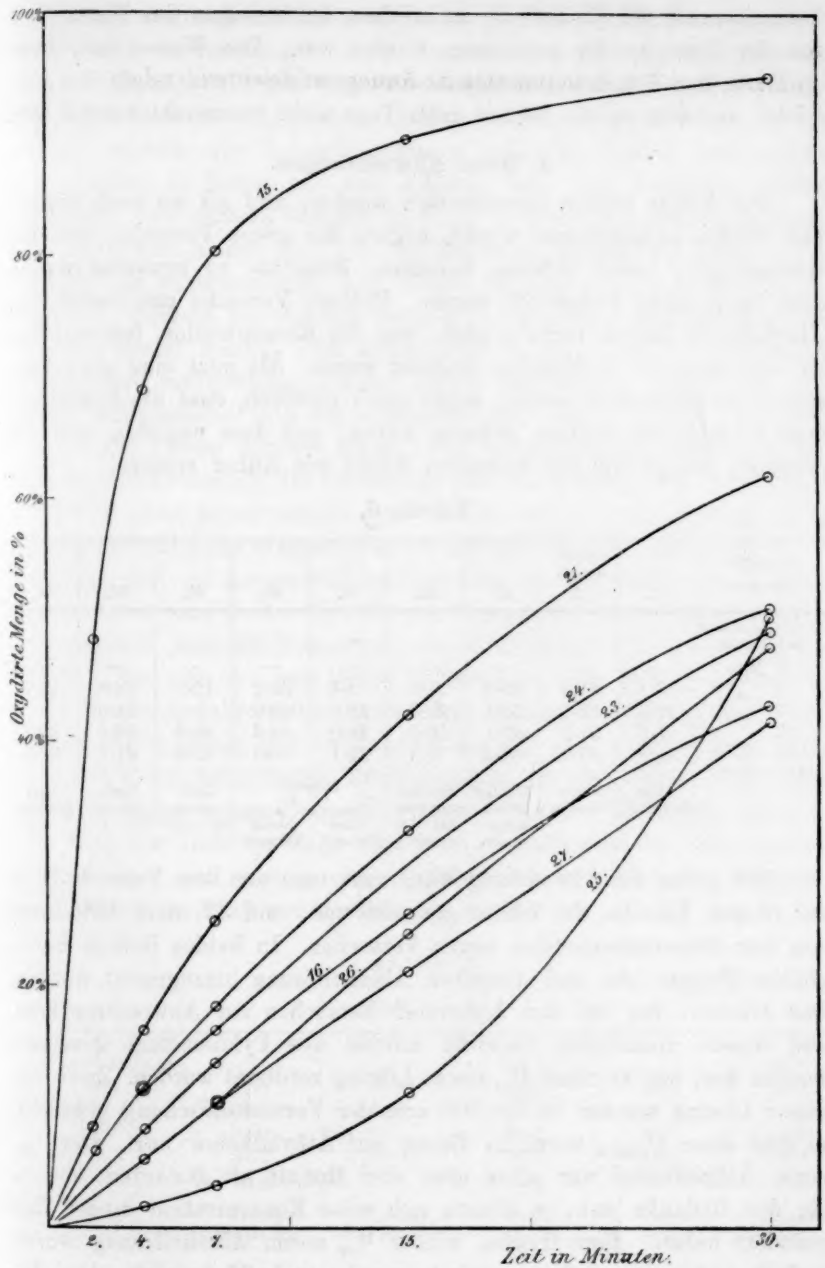

100%
80%
60%
40%
20%
Oxydirte Menge in %
15.
21.
24.
23.
27.
25.
16.
26.
2.
4.
7.
15.
30.
Zeit in Minuten.

Fig. 1.

Normalversuch 30 (Tabelle 5) zu ersehen, bei welchem das Wasser neu von der Bezugsquelle genommen worden war. Das Wasser hatte also im Laufe der Zeit keine stetige Änderung erfahren und zeigte erst eine solche, nachdem es die letzten zehn Tage nicht untersucht worden war.

4. Neue Abweichungen.

Die Arbeit musste unterbrochen werden, und als sie nach einiger Zeit wieder aufgenommen wurde, zeigten die ersten Versuche, dass die Bedingungen, unter welchen konstante Resultate zu erwarten waren, noch lange nicht festgestellt waren. Frühere Versuche mit Zusatz von Äthylalkohol hatten nicht genügt, um die Konzentration festzustellen, bei der 50 % in 30 Minuten oxydiert waren. Als jetzt eine neue Versuchsreihe angefangen wurde, zeigte sich's plötzlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten weitaus grössere waren, und dass ungefähr erst die dreifache Menge Alkohol denselben Effekt wie früher erzielte.

Tabelle 6.

Versuchsnummer	31.	Mittel aus 4: 32.	33.	34.	16.	35.	36.	37.	38.
Oxydierte Menge in % nach 2 Min.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 „	7·8	21·8	20·8	20·1	8·4	33·2	15·0	13·8	13·7
7 „	12·3	32·1	30·4	30·2	13·8	45·0	—	21·9	—
15	21·3	51·2	49·1	50·0	26·0	64·3	40·6	39·6	39·7
30	34·2	70·8	68·4	70·1	43·1	80·3	62·0	61·7	62·3
	Alter Versuch	Neuer Versuch	Alkohol frisch ausgewogen	Alkohol zum dritten Mal ausgewg.	Mannit $^1/_{20000}$ Alter Versuch	Mannit $^1/_{20000}$ Neuer Versuch	Luftstrom 35°—37°	Luftstrom 5°—6°	Luft gewöhnlich

Wie gross die Abweichung war, sieht man aus dem Versuch 31 in der obigen Tabelle, der früher gemacht war, und 32, dem Mittelwert von vier übereinstimmenden neuen Versuchen. In beiden Reihen waren gleiche Mengen ein und derselben Alkohollösung hinzugesetzt worden. Der Alkohol, der bei den bisherigen Versuchen zur Anwendung kam, und dessen spezifisches Gewicht mittels des Pyknometers gemessen worden war, war zu einer $^1/_{80}$-norm. Lösung verdünnt worden. Zwei ccm dieser Lösung wurden in die 500 ccm der Versuchsmischung gebracht, so dass diese $^1/_{20000}$ norm. in Bezug auf Äthylalkohol war. Der $^1/_{80}$ norm. Äthylalkohol war schon etwa drei Monate alt geworden, und es lag der Gedanke nah, es könnte sich seine Konzentration in der Zeit geändert haben. Eine frische, wieder $^1/_{80}$ norm. Alkohollösung wurde deshalb bereitet, und 2 ccm sofort zum Versuch 33 benutzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit blieb aber genau dieselbe. Da es aber doch bei

weitem am wahrscheinlichsten war, dass nur im Alkohol der Grund für diese neuen Abweichungen liegen konnte, so wurde zur Kontrolle der Versuch 34 angestellt mit wieder neuem Alkohol, der diesmal von einer $^1/_{12}$ norm. zu einer $^1/_{1200}$ norm. Lösung verdünnt wurde. 30 ccm dieser Lösung wurden zur Versuchsmischung gebracht, welche also wieder $^1/_{20000}$ norm. in Bezug auf den Alkohol war. Die Resultate blieben dieselben. Der nächste Versuch 35 (Tab. 6) wurde mit Mannit gemacht, und auch hier zeigte sich ein viel kleinerer Einfluss als früher. Der Schluss war unvermeidlich: Der Grund für den so viel schwächer gewordenen Einfluss der Zusätze liegt nicht an diesen, sondern muss wo anders gesucht werden. Es wurde jetzt in den Weg des Luftstroms verschieden vorbereitetes Wasser (frisch destilliertes, direkt aus dem Ballon entnommenes u. s. w.) eingeschaltetet, und es zeigte sich, dass solches gar keinen Einfluss hatte. Um zu untersuchen, ob durch verschiedene Vorwärmung des Luftstroms eine Veränderung der Oxydationsgeschwindigkeit hervorgerufen wird, wurde die Luft vor Eintritt in die Lösung mittels eines Wasserbades einmal auf 35—37°, dann auf 5—6° gebracht, und ein drittes Mal durchströmte sie wie früher den Apparat. Die Resultate sind in der Tab. 6 unter Versuch 36, 37 und 38 verzeichnet und ergeben, dass die Temperatur der Luft so gut wie keinen Einfluss ausübt. Nun kam die Luft selbst in Verdacht. Der Gehalt an Ozon ist in verschiedenen Jahreszeiten verschieden. Im allgemeinen sind die Mengen Ozon äusserst gering, und deren Abweichungen wohl noch geringer. Aber wo es sich um katalytische Erscheinungen handelt, durfte doch dieses vielleicht nicht ausser Betracht gelassen werden. Es wurde daher in den Weg der Luft ein Rohr mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten eingeschaltet, und mittels eines Induktoriums während des Versuches ein beständiges kräftiges Funkenspiel erzeugt.

Tabelle 7.

Versuchsnummer:	39.	40.	41.	42.	43.
Oxydierte Menge in % nach 2 Minuten	—	—	49·0	—	20·6
„ 4 „	42·9	12·3	69·6	16·7	32·0
„ 7 „	64·8	20·4	85·2	26·3	40·3
„ 15 „	89·9	36·1	96·1	47·1	54·2
„ 30 „	97·0	58·5	98·4	70·6	75·8
Zusatz:	Ozon $^1/_{20000}$ Äthylalkohol	$^1/_{20000}$ Äthylalkohol	Ozon $^1/_{20000}$ Mannit	$^1/_{20000}$ Mannit	CO_2 $^1/_{20000}$ Mannit

Der Versuch ist wiedergegeben unter Nr. 39 in obiger Tab. 7. Unter 40 steht ein Parallelversuch ohne Ozon. In der That geht die

Reaktion mit Ozon viel schneller vor sich[1]). Der Ozongehalt hat den Einfluss des Alkohols fast völlig vernichtet. Es wurden noch zwei Versuche mit Zusatz von $^1/_{20000}$ norm. Mannit durchgeführt. In Tab. 7 ist unter 41 der Einfluss des Ozons zu sehen, während der Parallelversuch 42 ohne Ozon gemacht war. Das Ozon scheint hier einen relativ grösseren Effekt gehabt zu haben, aber es ist leicht möglich, dass das Induktorium diesmal besser funktionierte. Da die absolute Menge des vorhandenen Ozons nicht bekannt war, müssen diese Versuche als rein qualitative bezeichnet werden. Es scheint unwahrscheinlich, dass Änderungen des Luftgehaltes an Ozon einen wesentlichen Einfluss ausüben. Bei diesen letzten Versuchen war weit mehr Ozon vorhanden, als je in der Luft vorkommen kann, und doch war sein Einfluss nicht so gross, dass man die beobachteten neuen Abweichungen auf die Verschiedenheit des zufälligen Ozongehaltes der Luft zurückführen kann. Ja man kann behaupten, dass das Ozon einfach als eine „aktive" Form des Sauerstoffs die Beschleunigung der Oxydation bewirkt und nicht als Katalysator[2]).

Im Laufe der Arbeit sind etwa 12—15 verschiedene Versuchsflaschen benutzt worden. Ein Einfluss der Gefässwände auf die Reaktionsgeschwindigkeit war nicht vorhanden.

Frühere Versuche hatten gezeigt, dass Kohlensäure einen etwas verzögernden Einfluss auf die Reaktion ausübte. Weil die gebrauchte Luft nicht mehr von der Kohlensäure befreit wurde, galt es jetzt zu untersuchen, ob ein verschiedener Gehalt der Luft an Kohlensäure einen starken Einfluss zeigt. Es wurde deshalb wieder ein starker Strom von Kohlensäure in den Luftstrom eingeleitet, die Versuchsflüssigkeit war $^1/_{20000}$ norm. in Bezug auf Mannit. Die Resultate des Versuches sind unter 43 in der Tabelle 7 eingetragen und zeigen, dass die Kohlensäure die Reaktion zwar beschleunigt, — die Beschleunigung ist aber

[1]) Auch an eine Wirkung der entstandenen Stickoxyde kann man denken.

[2]) Aus der Reaktionsgleichung:

$$Na_2SO_3 + O = Na_2SO_4$$

ergiebt sich, dass 16 g Sauerstoff 126·179 g Natriumsulfit zu oxydieren vermögen, also 1 g Sauerstoff oxydiert 126/16 g Sulfit. Die Versuchsflüssigkeit bestand aus 1/4 Liter $^1/_{200}$-normalen Sulfits. Es war also im ganzen $\frac{126}{200 \times 4}$ g Sulfit vorhanden, und $\frac{126 \times 16}{200 \times 4 \times 126} = 0{\cdot}02$ g Sauerstoff sind nötig zur vollständigen Oxydation. In Wirklichkeit ist noch viel weniger nötig, weil die Lösung stets durch Auspipettierungen vermindert wird. Dagegen betrug eine der grössten Mengen Ozon, die in der Luft gefunden worden ist, 0·01 mg pro 100 Liter Luft (siehe Dammer **1**, 397), also in 140 Liter Luft (der durchschnittlichen Menge der durch einen Versuch gesandten Luft) giebt es etwa 0·000014 g Ozon, welche Menge nicht mehr als 7/100 eines Prozents des vorhandenen Sulfits zu oxydieren vermag.

unwesentlich in Anbetracht der grossen, hier vorhandenen Menge. Der Einfluss der Kohlensäure scheint so geartet zu sein, dass sie gehemmte Reaktionen beschleunigt, ungehemmte dagegen verzögert.

Diese Versuche berechtigen zu der Annahme, dass Schwankungen in dem Gehalte der Luft an Ozon oder Kohlensäure höchstens sehr kleine und zu vernachlässigende Änderungen in der Reaktionsgeschwindigkeit hervorbringen.

Bis jetzt war es also noch nicht gelungen, die Ursache der grossen Abweichungen zu entdecken[1]).

5. Das Wasser.

Die nun folgenden Versuchsreihen ergeben das unzweideutige Resultat, dass das Wasser allein die Schuld, sowohl an den bisher unerklärt gebliebenen Abweichungen, als auch an vielen anderen unerwarteten Erscheinungen trug. Schon früher war erwähnt worden (Seite 506), dass am Ende einer längeren Versuchsreihe es sich gezeigt hatte, dass das Wasser in dem Ballon sich geändert hatte. Deshalb wurde fortan folgendes Verfahren beobachtet:

Ein Ballon mit destilliertem Wasser wurde sorgfältig zugekorkt gehalten und nur auf kurze Zeit geöffnet, um dann und wann eine Zehnliter-Flasche zu füllen. Diese wurde gleichfalls sorgfältig zugekorkt und nur, um das zu einem Versuch nötige Wasser zu entnehmen, geöffnet. Die Annahme, dass zwei Ballons von derselben Bezugsquelle nicht wesentlich voneinander verschieden sein würden, und dass Wasser, auf solche Weise aufbewahrt, sich nicht mehr ändern würde, hat sich, wie die folgenden Versuche lehren, nicht bestätigt.

Tabelle 8.

Versuchsnummer:	16.	35.	42.	32.	34.	44.	45.	46.
Oxydierte Menge in % nach 2 Minuten	—	—	—	—	—	—	—	—
„ 4 „	8·4	33·2	16·7	21·8	20·1	22·4	22·7	30·4
„ 7 „	13·8	45·0	26·3	32·1	30·2	32·5	32·9	44·2
„ 15 „	26·0	64·3	47·1	51·2	50·0	50·7	52·0	66·1
„ 30 „	43·1	80·3	70·6	70·8	70·1	69·9	71·8	82·0
Wasser:	*A*	*B*	*C*	*Ba*	*Bb*	*Bc*	*Bc*	*Bc*
Zusatz:	$^1/_{20000}$ Mannit			$^1/_{20000}$ Äthylalkohol				
							nach 17 Tagen	In Berührung mit Luft gestanden

[1]) Eine Reihe von Schüttelversuchen mit Gas und Lösung wurde an Stelle der Luftstromversuche unternommen, in der Hoffnung, konstante Resultate zu erhalten. Sie wurden aber bald aufgegeben, weil sie ganz und gar unregelmässige Zahlen lieferten.

In umstehender Tabelle sind die Ballons mit den grossen Buchstaben, die Füllungen der Zehnliter-Flaschen aus diesen mit den kleinen Buchstaben des Alphabets bezeichnet. Ein Versuch mit dem Wasser *Aa* bedeutet also, dass das Wasser von der ersten Füllung, aus dem Ballon *A* stammt, — das Wasser *Ab* ist der zweiten Füllung aus dem ersten Ballon, *Ba* der ersten Füllung aus dem zweiten Ballon entnommen u. s. w. In der Tabelle 8 sind unter 16, 35 und 42 die Versuche zusammengestellt, die, — bis auf die Verschiedenheit des Wassers, — unter gleichen Bedingungen ausgeführt, hätten gleiche Resultate liefern sollen. Jeder dieser drei Versuche war $^1/_{20000}$ norm. in Bezug auf Mannit. Sie genügen, um zu beweisen, dass ganz verschiedene Resultate mit Wasser aus verschiedenen Ballons erhalten werden. Und in der That lieferte ein jeder neu angeschaffte Ballon neue Werte. Einmal kam es sogar vor, dass trotz des gewöhnlichen Zusatzes von $^1/_{20000}$ norm. Mannit die Reaktion ebenso schnell verlief, also ob kein Zusatz vorhanden wäre. Ein zweiter Ballon lieferte Wasser, bei dem die Konzentration des Verzögerers bis zu $^1/_{8000}$ vergrössert werden musste, um eine bequem messbare Verlangsamung hervorzurufen.

Die nächste Frage war die, ob das Wasser aus ein und demselben Ballon sich im Laufe der Zeit veränderte. Im Falle des Ballon *A* war es schon beobachtet worden, dass das Wasser sich geändert hatte, die Unterschiede waren aber nicht so gross, wie die zwischen zwei verschiedenen Ballons. Auch war damals der Ballon häufiger geöffnet worden. Die Versuche 32 mit dem Wasser *Ba*, 34 mit *Bb* und 44 mit *Bc* gaben gleiche Zahlen, die drei Füllungen aus demselben Ballon waren mithin gleichwertig. Und als wieder mit dem Wasser *Bc* nach 17 Tagen der Versuch 45 angestellt wurde, waren die Resultate nicht anders geworden. Der Versuch 46 war mit Wasser ausgeführt worden, welches etwa 10 Tage in Berührung mit der Zimmerluft gestanden hatte. Die Reaktion verlief schneller, im Gegensatz zu den früheren Ergebnissen. Fassen wir die Resultate zusammen, so sehen wir:

1. Verschiedene Ballonfüllungen aus gleicher Bezugsquelle ergeben verschiedene Geschwindigkeiten.
2. Verschiedene Teilfüllungen aus derselben Ballonfüllung ergeben gleiche Geschwindigkeiten.
3. Wasser, welches in Berührung mit Luft gestanden hat, ändert sich bald in der einen, bald in der andern Weise, und darf nicht mehr benutzt werden.

Es wurde jetzt versucht, das Wasser durch Destillation zu reinigen:

Tabelle 9.

Versuchsnummer:	47.	48.	49.	50.	51.	52.	53.
Oxydierte Menge in % nach 2 Minuten	—	—	—	—	—	3·6	2·6
„ 4 „	—	—	1·7	4·3	5·4	5·2	5·5
„ 7 „	—	—	—	8·3	9·8	8·9	9·7
„ 15 „	12·0	9·8	8·6	17·0	21·7	19·5	25·2
„ 30 „	23·2	—	21·6	33·1	42·4	37·8	53·1
Wasser vorbereitet mit:	30 Min. Luft	30 Min. Luft	30 Min. Luft	30 Min. Luft	Keine Luft	Keine Luft	1 Stunde Luft
Wasser destilliert mit:	*Bc* Gummi-	*Bc* Kork-	*Ca* Kork-	*Ca* Glasapparat	*Ca* Glasapparat	*Cb* Glasapparat	*Cb* Glasapparat
Zusatz:	$^1/_{20000}$ Äthylalkohol						

Das Wasser *Bc* wurde frisch destilliert, Luft während einer halben Stunde hindurchgeleitet und zum Versuch 47, Tabelle 9, verwendet. Das Resultat war, dass die Reaktion überraschend langsam verlief. In der Zusammenstellung des Destillationsapparats befanden sich zwei alte Gummipfropfen. Diese konnten die starke Verzögerung herbeigeführt haben. Es wurde jetzt vom Wasser *Bc* wieder etwas in derselben Weise destilliert, nur dass das Gummi durch Kork ersetzt war. Das Resultat ist unter Versuch 48 in der Tabelle 9 verzeichnet. Es war offenbar, dass, wenn Gummi einen verzögernden Einfluss hat, Kork einen noch grösseren Einfluss zeigte. Es konnte dieses darauf geschoben werden, dass die Korke neu waren. Es wurde deshalb eine Portion *Ca* (leider war das Wasser *Bc* aufgebraucht) in dem Apparat destilliert und in derselben Weise zum Versuch 49 verwendet. Die Zahlen blieben dieselben. Um nun solche Einflüsse ganz auszuschliessen, wurde ein Destillierapparat vollkommen aus Glas hergestellt. Eine Portion des Wassers *Ca* wurde destilliert, mit 30 Minuten langem Luftdurchleiten vorbereitet und zum Versuch 50 angewendet. Die Oxydation ging in der That schneller vor sich, als mit demselben Wasser, das mit Korkverbindungen destilliert war, jedoch erheblich langsamer als mit nicht frisch destilliertem Wasser (siehe Tabelle 8). Noch eine Portion *Ca* wurde in demselben Apparat destilliert, nachher aber keine Luft hindurchgeleitet. Das Wasser war nur auf 20° im Thermostat vorgewärmt. Die Resultate sind unter Versuch 51 (Tabelle 9) wiedergegeben und zeigen eine grössere Geschwindigkeit als bei 50. Der einzige Unterschied in diesen beiden Versuchen bestand darin, dass das Wasser beim Versuch 51 vermutlich weniger gelösten Sauerstoff enthielt, und doch war die Reaktionsgeschwindigkeit grösser. Dieser Versuch wurde wiederholt. Diesmal wurde eine Portion *Cb* in dem Glasapparat destilliert,

auf 20° gebracht und dann gebraucht. Die Resultate sind in Versuch 52 wiedergegeben. Durch einen anderen Teil desselben, frisch destillierten Wassers *Cb* wurde Luft zuerst während einer ganzen Stunde hindurchgeleitet und dann der Versuch 53 angestellt. Gemäss diesen beiden letzten Versuchen scheint es, dass in frisch destilliertem, mit Luft gesättigtem Wasser die Reaktion etwas schneller verläuft. Aber sonderbarer Weise nicht von Anfang an, sondern erst nach einigen Minuten.

Das Hauptergebnis dieser Versuche ist, dass sich im umdestillierten Wasser ein grosser verlangsamender Einfluss geltend macht, einerlei ob es mit Luft gesättigt worden ist, oder nicht. Es scheint unpraktisch, das Wasser vor dem Gebrauch immer umzudestillieren, umsomehr, als es dabei nicht verbessert wird. Um es endgültig zu entscheiden, auf welche Weise das Wasser zu einem Versuch vorbereitet werden sollte, wurden mit vorher ausgekochtem, dann auf 20° gebrachtem Wasser einige Versuche gemacht. Bald stimmten sie überein, bald ergaben sie abweichende Resultate wie Parallelversuche mit anders vorbereitetem Wasser. Versuche mit nur auf 20° vorgewärmtem Wasser gaben gute Resultate, und wurde das Wasser mit Luftdurchleiten vorbereitet, so war es gleich, ob die Luft eine halbe oder zwölf Stunden hindurchgeleitet worden war. Diese Methode schien auch aus theoretischen Gründen die beste, weil hierbei die Anfangskonzentration des gelösten Sauerstoffs immer die gleiche war. Die betreffenden Zahlen dieser Versuche bieten wenig Interesse und dürfen hier fortbleiben.

Die Ursache der Abweichungen bei den Versuchen mit Alkohol war also gefunden, und es ergab sich die wichtige Beschränkung, dass nur Versuche mit ein und demselben Wasser mit einander verglichen werden dürfen. Von jetzt an wurden deshalb die Versuche sozusagen gruppenweise gemacht. Der erste und der letzte Versuch einer Gruppe wurden unter gleichen Bedingungen ausgeführt. Stimmten sie miteinander überein, so war die Gruppe gültig, und die Versuche, die sie enthielt, waren untereinander vergleichbar. Gruppen mit verschiedenem Wasser waren nur dann vergleichbar, wenn sie Versuche enthielten, die unter gleichen Bedingungen auch gleiche Resultate geliefert hatten.

6. Die Luftgeschwindigkeit.

Es war die Voraussetzung gemacht worden, dass mit einer Luftgeschwindigkeit von etwa 140 Litern in 30 Minuten der Zustand erreicht war, wo das Wasser stetig mit Luft gesättigt war. Um dieses experi-

mentell zu prüfen, wurde die folgende Versuchsreihe durchgeführt. Die Versuche waren alle mit ein und demselben Wasser angestellt, ohne irgend einen Zusatz. Die Luftgeschwindigkeiten wurden zwischen 14,5 und 140 Litern pro 30 Minuten geändert. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 10 zusammengestellt, wo auch die betreffenden Luftmengen eingetragen sind.

Tabelle 10.

Versuchsnummer	54.	55.	56.	57.	58.	59.
Oxydierte Menge in % nach						
2 Min.	53·2	48·5	45·9	32·6	23·2	9·5
4 „	76·5	71·6	69·4	—	48·1	19·6
7 „	87·4	83·4	82·7	82·9	75·8	37·5
15 „	94·3	92·0	92·1	92·7	90·4	87·1
30 „	97·0	95·6	96·2	96·8	95·0	95·9
Liter Luft in 30 Min.	140	117	108	83	54·5	14·5

Am Schluss der Versuchsreihen ergab eine Wiederholung des Versuchs 54 gleiche Resultate. Die Reihe war also brauchbar. Man sieht, dass eine Steigerung der Luftgeschwindigkeit mit einer Steigerung der Oxydationsgeschwindigkeit verbunden ist.

In Figur 2 sind die Resultate in Kurven gezeichnet, wobei die Ordinaten den Prozenten Oxydation, die Abscissen der Zeit entsprechen. Man erhält das Bild, dass die Reaktionen alle beinahe geradlinig bis etwa 60 oder 70% Oxydation verlaufen. Auf derselben Figur ist eine andere Kurve hingezeichnet, als „Ergebnis“ bezeichnet. Diese hat zur Ordinate die Prozente, die in 2 Minuten in den verschiedenen Versuchen oxydiert sind (also die erste Horizontalreihe der Tabelle 10) und als Abscisse die respektiven Luftgeschwindigkeiten (die letzte Horizontalreihe der Tabelle 10). Die Kurve verläuft fast geradlinig, ein Zeichen dafür, dass die Oxydationsgeschwindigkeit auch bei einer Luftgeschwindigkeit von 140 Litern pro 30 Minuten ein Maximum noch nicht erreicht hat. Hiermit ist es aber auch bewiesen, dass die grösste Luftgeschwindigkeit es nicht vermag, die Lösung stetig mit Sauerstoff gesättigt zu erhalten. Dieses Resultat scheint ganz anders als zu erwarten war, und bedeutungsvoll nicht nur für diese Untersuchung, sondern auch für alle Fälle, wo es sich um die Lösung von Gasen handelt.

Es dürfte übersichtlicher sein, dieses Ergebnis in Zahlen auszudrücken. Berechnet man die Luftmenge, die erforderlich gewesen ist zu 50% Oxydation, so erhält man die folgende Tabelle:

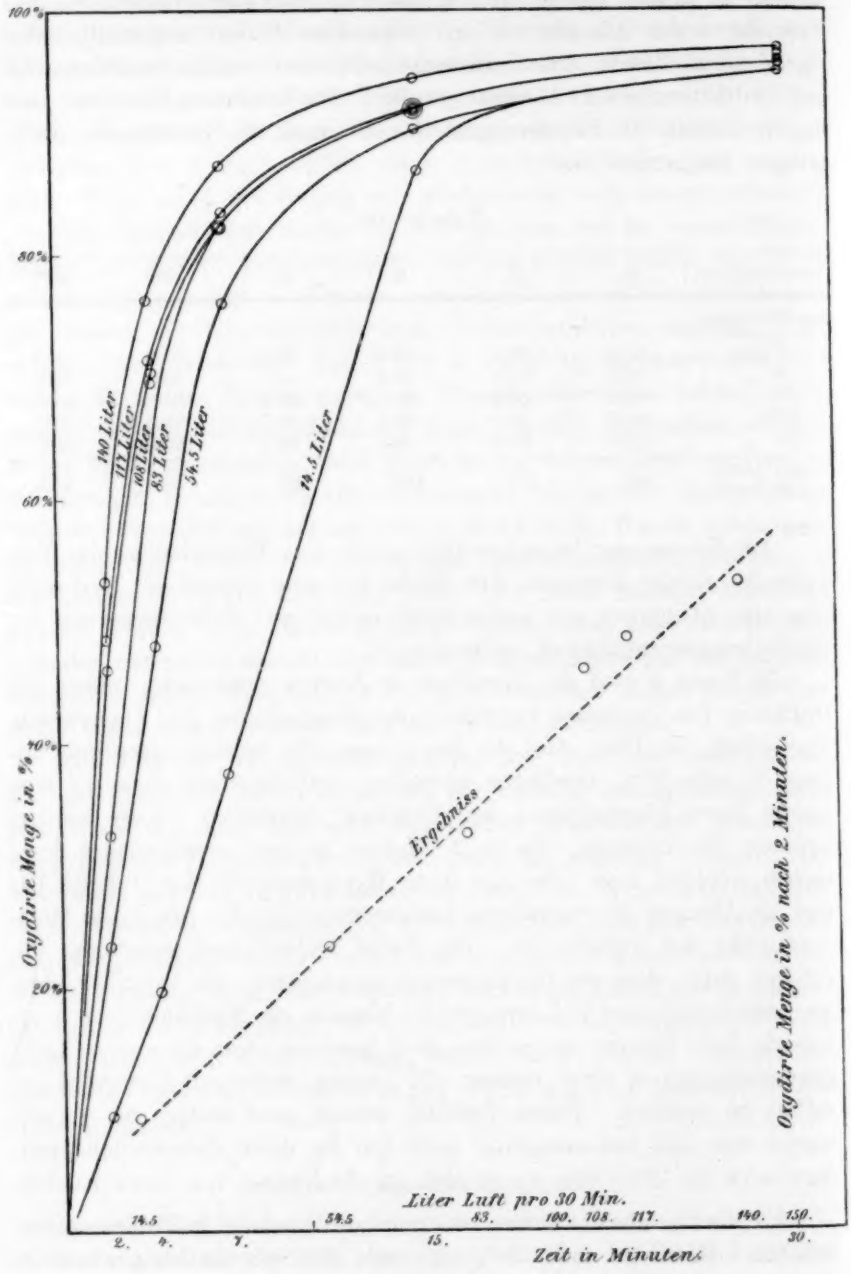

100%
80%
60%
40%
20%
140 Liter
117 Liter
108 Liter
83 Liter
54.5 Liter
19.5 Liter
Ergebniss
Oxydirte Menge in %
Oxydirte Menge in % nach 2 Minuten.
Liter Luft pro 30 Min.
14.5
54.5
83.
100.
108.
117.
140.
150.
2.
4.
7.
15.
30.
Zeit in Minuten.

Fig. 2.

Tabelle 11.

Versuchsnummer:	54.	55.	56.	57.	58.	59.
Liter Luft pro Minute:	4·7	3·9	3·6	2·8	1·8	0·5
Minuten, bis 50% oxydiert sind:	1·8	2·1	2·2	3·1	4·3	10·5
Liter Luft, bis 50% oxydiert sind:	8·46	8·19	7·92	8·68	7·74	5·25

Trotz der grossen Fehler, die dieses Verfahren rechnerisch sowie experimentell mit sich bringt, ist es auffallend, wie nahe konstant die Zahlen sind, wie also bei jedem Versuch die gleiche Menge, etwa 8 Liter, Luft erforderlich war, um eine Oxydation von 50% hervorzurufen. Mit anderen Worten: Die anfängliche Oxydationsgeschwindigkeit der reinen Sulfit-Lösung (ohne Verzögerer) bei Konzentrationen, die grösser sind als $^1/_{500}$ norm., ist proportional der Luftgeschwindigkeit.

Die Bedeutung dieses Satzes für diese Arbeit liegt darin, dass zwei Versuche nur dann miteinander vergleichbar sind, wenn die Luftgeschwindigkeit die gleiche ist. Der Fehler, den die Luftgeschwindigkeitsveränderungen mit sich bringen, ist so gross, dass pro $1^1/_2$ Liter mehr in 30 Minuten, 1% mehr in 2 Minuten oxydiert wird. Neue Versuche lehrten, dass, wo ein Verzögerer vorlag, der etwa die Wirksamkeit des Mannits hatte, die Luftgeschwindigkeit zwischen 140 und 165 Litern pro 30 Minuten geändert werden konnte, ohne dass ein Einfluss davon nachzuweisen war, und die Fehler, (die natürlich viel kleiner waren, als im Falle ohne Verzögerer) lagen noch innerhalb der unvermeidlichen Fehler der Methode. Das dürfte als ein Zeichen dafür angesehen werden, dass der Katalysator nicht die Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, sondern die Geschwindigkeit der homogenen Reaktion $Na_2SO_3 + O = Na_2SO_4$ beeinflusst.

7. Verschiedene Konzentrationen des Sulfits.

Wie schon erwähnt, wurde in allen Versuchen die Anfangstitration gemacht, nachdem die Reaktion schon eine Zeitlang im Gang war. Hierbei war es nicht möglich, dass die gemessene Anfangskonzentration des Sulfits bei jedem Versuche die gleiche war, und es schien zweckmässig, den ev. Einfluss verschiedener Anfangskonzentrationen des Sulfits auf die Geschwindigkeit der Reaktion zu untersuchen. Die folgenden Versuche wurden dargestellt mit Anfangskonzentrationen von etwa $^1/_{500}$—$^1/_{25}$ norm. Sulfit. Die bei jeder Titration noch vorhandene Menge, in Milligrammen pro Liter berechnet, ist, in Klammern eingeschlossen, in die entsprechenden Spalten der Tab. 12 eingetragen.

Tabelle 12.

Versuchsnummer:	60.	54.	61.	62.	63.
Anfangskonzentration des Sulfits im mg pro Liter	(225·2)	(551·2)	(1242·8)	(2428·0)	(4932·0)
Oxydierte Menge in % nach 2 Min.	(122) 45·9	(258) 53·2	(971) 21·9	(2071) 14·7	(4463) 9·5
„ 4 „	(80) 64·5	(129) 76·5	(665) 46·5	(1709) 29·6	(4000) 18·9
„ 7 „	(53) 76·4	(69) 87·4	(185) 85·1	(1110) 54·3	(3275) 33·6
„ 15 „	(28) 87·4	(31) 94·3	(55) 95·6	(85) 96·5	(1233) 75·0
„ 30 „	(19) 91·6	(16) 97·0	(25) 98·0	(24) 99·0	(39) 99·2
	$^1/_{500}$ = 252.4 mg pro Liter	$^1/_{200}$ = 631.0 mg pro Liter	$^1/_{100}$ = 1261.8 mg pro Liter	$^1/_{50}$ = 2523.6 mg pro Liter	$^1/_{25}$ = 5047.1 mg pro Liter

Bei einer jeden Konzentration wurden zwei Parallelversuche durchgeführt, die miteinander genügend übereinstimmten. Der Verlauf der Reaktionen ist übersichtlich in Fig. 3 dargestellt, wo auf der Ordinatenaxe die absoluten Konzentrationen des Sulfits, auf der Abscissenaxe die Zeiten aufgetragen sind. Die Kurven verlaufen alle geradlinig, und zwar, wie es scheint, bis zu beinahe ein und derselben Konzentration des Sulfits, die sehr klein, kaum mehr als $^1/_{500}$ norm. ist. Dann erst tritt eine Krümmung ein, und der Verlauf der Reaktion geht mit abnehmender Geschwindigkeit vor sich. Die Erklärung dieser Thatsache scheint einfach: Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $Na_2SO_3 + O = Na_2SO_4$ ist gross, und das Sulfit vermag die Konzentration des Sauerstoffs sehr klein und nahezu konstant zu erhalten und verbraucht den neuen Sauerstoff in dem Masse, als letzterer sich löst. Reicht aber schliesslich die Menge des Sulfits nicht mehr aus, um diesen Zustand zu erhalten, so löst sich der Sauerstoff schneller, als wie er verbraucht wird, seine Konzentration steigt, bis endlich sie wieder als konstant betrachtet werden darf, und jetzt erst verläuft die Reaktion in normaler Weise[1]).

Bis zu diesem Augenblick kann von einer bestimmten Reaktionsordnung[2]) nicht die Rede sein, und es wird die Resultante zweier

[1]) In Fig. 3 bedeutet das Zeichen ++ auf der Ordinatenaxe diejenige Menge Sulfit (64 mg), die oxydiert werden kann von dem Sauerstoff, den 1 Liter Wasser enthält, wenn es mit Luft bei 20° und 760 mm Druck gesättigt ist.

[2]) Weil es von Interesse war, wenigstens angenähert einen Einblick in die

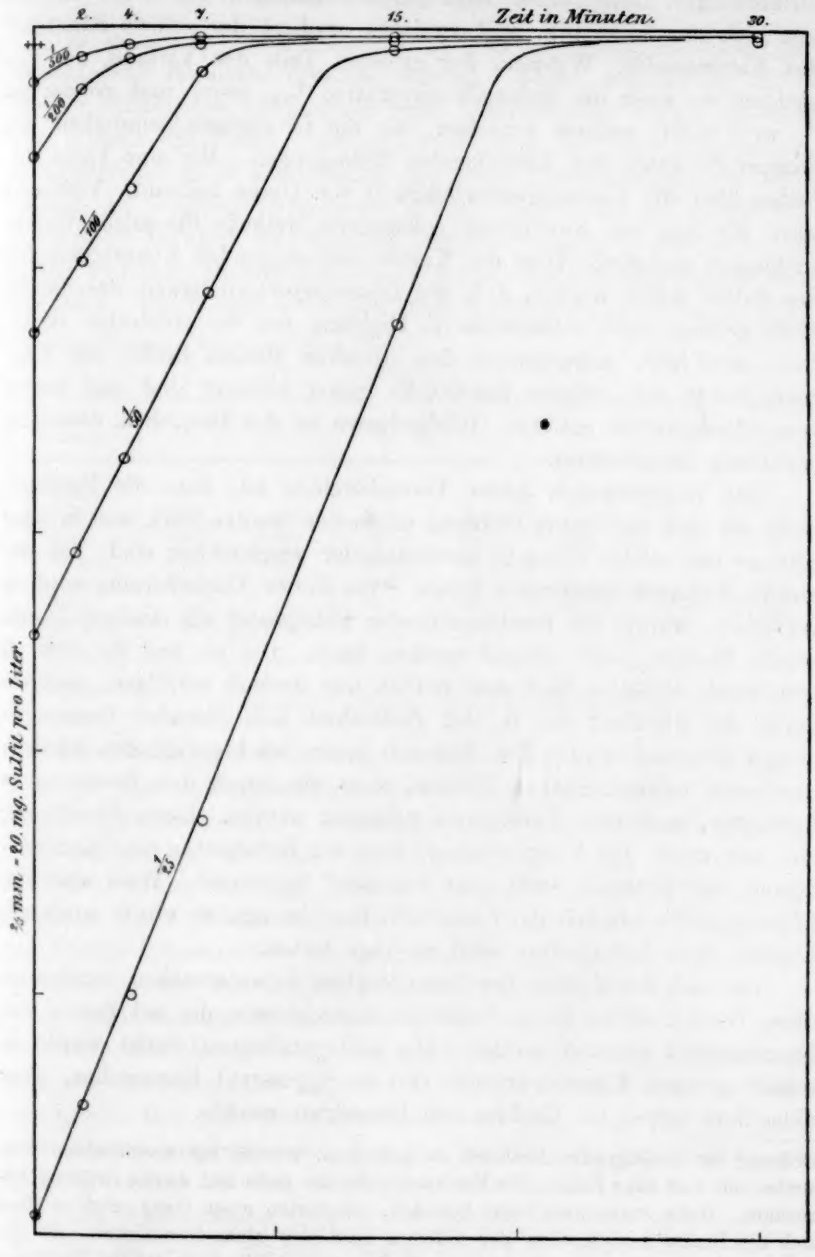

2.
4.
7.
15.
Zeit in Minuten.
30.
+++
1/300
1/200
1/100
1/50
1/25
25 mm = 20. mg. Sulfit pro Liter.

Fig. 3.

gleichzeitiger, voneinander abhängiger Reaktionen gemessen: Erstens löst sich der Sauerstoff, und zweitens oxydiert der gelöste Sauerstoff das Natriumsulfit. Während des grössten Teils des Verlaufs der Reaktionen — wenn die Anfangskonzentration $^1/_{100}$ norm. und grösser ist — wird nichts anderes gemessen, als die Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs unter den herrschenden Bedingungen. Mir sind keine Arbeiten über die Lösungsgeschwindigkeit von Gasen bekannt. Vielleicht wäre die hier zur Anwendung gekommene Methode für solche Untersuchungen geeignet. Dass die Kurven mit steigenden Konzentrationen des Sulfits steiler werden, d. h. die Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs grösser, steht vollkommen in Einklang mit der erörterten Hypothese, weil hier, entsprechend den grösseren Mengen Sulfit, die Konzentrationen des gelösten Sauerstoffs immer kleinere sind und weiter vom Gleichgewicht entfernt. Infolgedessen ist das Bestreben, dieses zu erreichen, ein grösseres.

Das Hauptergebnis dieser Versuchsreihen ist, dass die Reaktion nicht als eine der ersten Ordnung angesehen werden darf, und in aller Strenge nur solche Versuche untereinander vergleichbar sind, die die gleiche Anfangskonzentration haben. Aus dieser Versuchsreihe wird es erklärlich, warum ein beschleunigender Katalysator als einziger Zusatz seinen Einfluss nicht geltend machen kann. Die an und für sich so geschwinde Reaktion lässt sich zeitlich nur deshalb verfolgen, weil sie durch die Kleinheit der in der Zeiteinheit sich lösenden Sauerstoffmenge gehemmt wird. Um demnach einen beschleunigenden Einfluss überhaupt wahrnehmen zu können, muss sie durch den Zusatz eines bekannten, passenden Verzögerers gehemmt werden. Diese Überlegung gilt nur unter der Voraussetzung, dass ein Katalysator die Geschwindigkeit der Reaktion Sulfit plus Sauerstoff beeinflusst. Wird aber die Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs beschleunigt, so würde solch ein Einfluss eines Katalysators wohl zu Tage treten.

Um auch den Einfluss der Gegenreaktion zu untersuchen, wurden an diese Versuchsreihen einige Versuche angeschlossen, die mit Zusatz von Natriumsulfat gemacht wurden. Das umkrystallisierte Sulfat wurde in relativ grossen Konzentrationen (bis zu $^1/_{20}$ norm.) hinzugefügt, aber ohne dass irgend ein Einfluss sich bemerkbar machte.

Ordnung der vorliegenden Reaktion zu gewinnen, wurden für verschiedene Versuche, mit und ohne Zusatz, die Konstanten für die erste und zweite Ordnung berechnet. Diese waren aber nicht konstant, sie hatten einen Gang, und es liess sich die Reaktion nach einer der üblichen Methoden nicht formulieren. Da die vorliegende Reaktion ein Kompromiss zweier gleichzeitig verlaufender Vorgänge ist, durfte man es auch kaum anders erwarten.

8. Additiver Einfluss der Katalysatoren.

Es ist schon erörtert worden, dass mit verschiedenem Wasser ganz verschiedene Resultate erhalten wurden. Dieses musste auf ein im Wasser befindliches, unbekanntes Agens zurückgeführt werden. Es wurde also oftmals das Resultat zweier gleichzeitiger Einflüsse gemessen, die wahrscheinlich beide katalytischer Art waren. Es schien deshalb zweckmässig, die Verzögerungen zu untersuchen, wie sie durch verschiedene Mengen des hinzugesetzten Katalysators hervorgerufen werden. Diefolgende Tabelle enthält die Resultate verschiedener Versuche. Die Mannit-Konzentrationen waren respektive $^1/_{80000}$, $^1/_{40000}$, $^1/_{20000}$, $^1/_{10000}$, $^1/_{6666\cdot6}$, $^1/_{4000}$ norm.

Tabelle 13.

Versuchsnummer	64.	65.	66.	67.	68.	69.	70.
Oxydierte Menge in % nach:							
2 Min.	55·6	34·0	21·7	10·8	—	—	—
4 „	75·7	50·5	34·5	18·2	11·1	7·1	3·9
7 „	87·2	64·3	47·6	26·5	—	—	—
15 „	95·1	82·7	69·4	45·2	32·2	23·9	14·6
30 „	—	—	85·4	68·0	53·2	42·3	28·6
45 „	—	—	—	—	—	55·9	40·6
60 „	—	—	—	—	—	—	50·5
Zusatz:	0	$^1/_{80000}$ Mannit	$^1/_{40000}$ Mannit	$^1/_{20000}$ Mannit	$^1/_{10000}$ Mannit	$^1/_{6666\cdot6}$ Mannit	$^1/_{4000}$ Mannit

Der Verlauf der Reaktionen ist in Kurvenform in Figur 4 wiedergegeben. Einige Regelmässigkeiten sind sofort zu sehen. Betrachten wir die Zeit, die nötig ist zu 50%iger Oxydation, so sehen wir, dass die Vergrösserung der Mannit-Konzentration von $^1/_{20000}$ bis $^1/_{10000}$, also eine Vermehrung von $^1/_{20000}$ norm., die Reaktion um zehn Minuten verlangsamt. Das gleiche bemerken wir bei einer zweiten Vergrösserung der Mannit-Konzentration um denselben Betrag. Und bei einer dritten Vermehrung um den doppelten Betrag ($^1/_{10000}$) finden wir, dass die 50% jetzt zwanzig Minuten später erreicht sind. Die Verzögerung, die durch den Mannit-Zusatz hervorgerufen wird, ist also direkt proportional der Menge des Mannits. In der anderen Richtung, das heisst, vermindert man die Konzentrationen von $^1/_{20000}$ um die Hälfte, so wäre eine Verminderung der Zeit von fünf Minuten zu erwarten, man findet aber, dass die Zeit wieder um zehn Minuten abgenommen hat. Wird die Konzentration noch einmal um die Hälfte vermindert, so ist die Zeit um 3—4 Minuten kleiner geworden. Kein gesetzlicher Zusammenhang ist hierin zu finden. Das Ergebnis ist in der punktierten

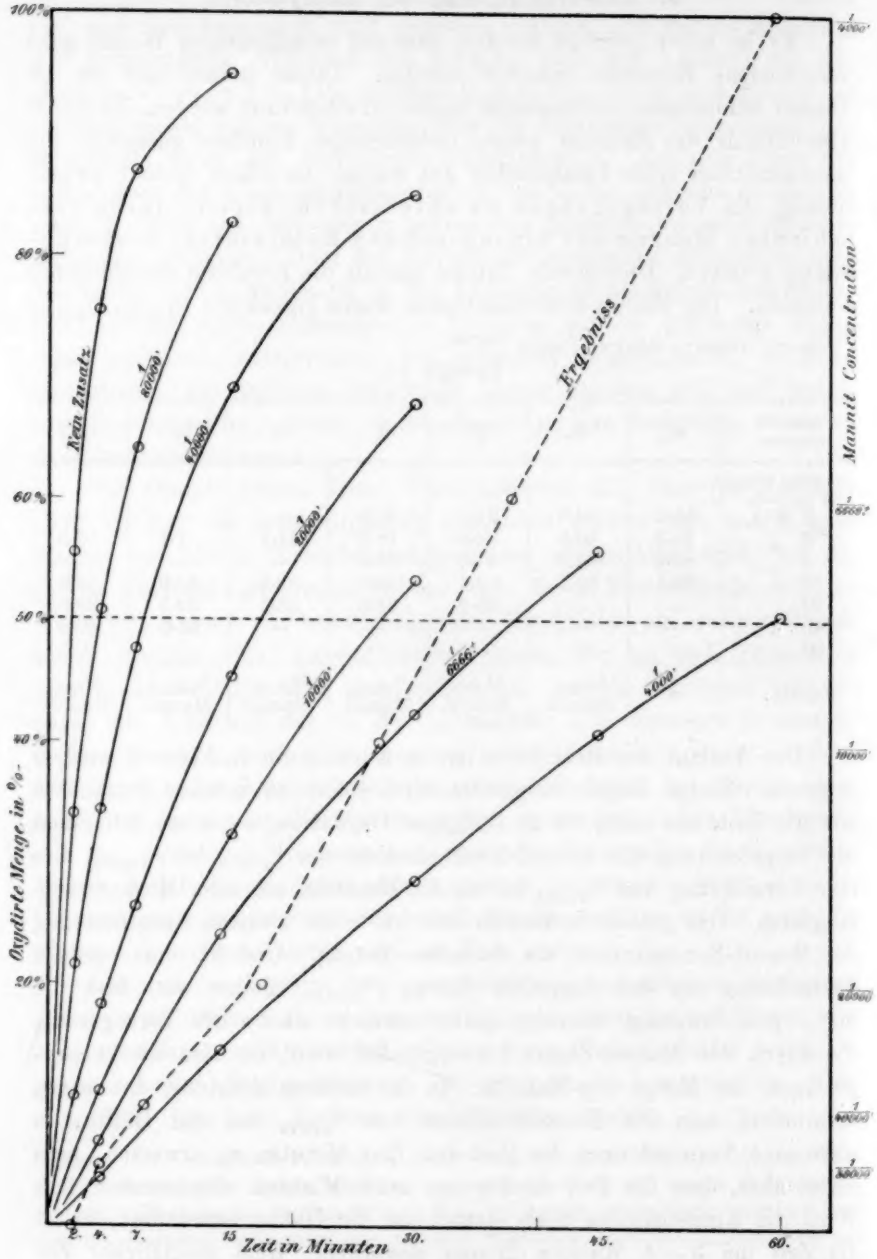

100%
80%
60%
50%
40%
20%
Oxydirte Menge in %
Kein Zusatz
1/40000
1/20000
1/10000
1/6666
1/4000
Ergebniss
Mannit Concentration
2.
4.
7.
15
Zeit in Minuten
30.
45.
60.

Fig. 4.

Kurve (Fig. 4) wiedergegeben. Hier sind die verschiedenen Konzentrationen die Ordinaten (rechts), und die Zeiten, die nötig sind, bis 50% oxydiert sind, die Abscissen. Die Kurve zeigt es deutlich, wie bei geringen Konzentrationen des Mannits bis $^1/_{20000}$ norm. der verlangsamende Einfluss sich unregelmässig ändert, dann aber ist, bis zum grössten untersuchten Mannitgehalte die Verzögerung streng proportional der vorhandenen Mannitmenge[1]).

Eine weitere Frage von Interesse war es nun, ob auch die Einflüsse verschiedener Katalysatoren additiv sich verhalten würden. In der folgenden Tabelle sind drei Versuche zusammengestellt.

Tabelle 14.

Versuchsnummer:	71.	72.	73.
Oxydierte Menge in % nach 2 Minuten	—	—	—
„ 4 „	16·7	15·1	16·0
„ 7 „	26·3	23·7	24·1
„ 15 „	47·1	43·3	42·6
„ 30 „	70·6	67·0	65·3
Zusatz:	$^1/_{20000}$ Mannit	$^1/_{20000}$ Äthylalkohol	$^1/_{40000}$ Mannit + $^1/_{40000}$ Äthylalkohol

Der Versuch 71 hat als Zusatz $^1/_{20000}$ Mannit, 72 $^1/_{20000}$ Äthylalkohol. Der Versuch 73 war $^1/_{40000}$ in Bezug auf Äthylalkohol und $^1/_{40000}$ in Bezug auf Mannit, also $^1/_{20000}$ in Bezug auf den Verzögerer. Aus der Tabelle ersieht man es: Die Einflüsse des Mannits und des Alkohols haben sich addiert. Um den additiven Einfluss der Verzögerer noch deutlicher zu zeigen, seien noch folgende Versuche angeführt, die mit gleichzeitigem Zusatz von Mannit und Glycerin ausgeführt wurden.

Tabelle 15.

Versuchsnummer:	74.	75.	76.	77.	78.
Oxydierte Menge in % nach 2 Min.	—	—	—	—	—
4 „	30·0	26·4	16·3	14·9	10·3
7 „	—	38·6	—	—	—
15 „	64·5	59·0	42·5	39·7	29·8
30 „	81·2	76·1	63·9	59·5	49·0
Zusatz:	$^1/_{8000}$ Glycerin	$^1/_{8000}$ Mannit	$^1/_{8000}$ Glycerin + $^1/_{8000}$ Mannit	$^1/_{4000}$ Mannit	$^1/_{4000}$ Mannit + $^1/_{8000}$ Glycerin

[1]) Es darf nicht zu viel Gewicht auf den zufälligen Wert von 10 Minuten gelegt werden. In einer früheren ähnlichen Reihe von Versuchen waren bei derselben Konzentrationsvermehrung, unter den Bedingungen, die damals herrschten, die 50% Sulfit ungefähr 20 Minuten später oxydiert.

Die fünf Versuche enthielten die folgenden Zusätze: No. 74 $^1/_{8000}$ norm Glycerin, No. 75 $^1/_{8000}$ norm. Mannit, No. 76 $^1/_{8000}$ norm. Mannit + $^1/_{8000}$ norm. Glycerin, No. 77 $^1/_{8000}$ norm. Mannit + $^1/_{8000}$ norm. Mannit und No. 78 enthielt $^1/_{8000}$ norm. Mannit + $^1/_{8000}$ norm. Mannit + $^1/_{8000}$ norm. Glycerin. Die Zahlen sind in der Tabelle 15 angegeben und der Verlauf der Reaktionen als Kurven in der Figur 5. Betrachten wir wieder die Zeiten, die nötig sind zu 50%iger Oxydation, so finden wir aus den Kurven für diese Zeiten die Werte: 9, 11, 20, 22 und 31 Minuten. Der Versuch 77 unterscheidet sich von 75 durch einen Mehrzusatz von $^1/_{8000}$ Mannit, was eine Vermehrung der Zeit um 11 Minuten bedingte. Denselben Unterschied von $^1/_{8000}$ Mannit zeigen auch die Versuche 74 und 76 und ebenso 76 und 78. Ziehen wir also von der Zeit des Versuches 76 (20 Min.) den Effekt des Mannits (11 Min.) ab, so sollten wir den Effekt des Glycerins (9 Min.) erhalten, was auch in der That der Fall ist. Subtrahieren wir ferner vom Zeitwert des Versuches 78 zweimal den Effekt des Mannits, so sollten wir wieder den Effekt des Glycerins erhalten, und es stimmt wieder, wir erhalten mit $31 - 22 = 9$ genau den beobachteten Wert. Ferner ist der Zeitunterschied zwischen den Effekten des Mannits und des Glycerins 2 Minuten (Versuch 74 und 75), und der Unterschied zwischen den Versuchen 76 und 77 besteht gerade darin, dass das Glycerin durch Mannit ersetzt ist. Zwei Minuten Zeitdifferenz ist demnach zu erwarten und ist in der That auch beobachtet. Für diese Fälle gilt mithin der Satz der konstanten Differenzen, und die additive Eigenschaft der katalytischen Einflüsse ist für sie in aller Strenge bewiesen.

Der Verallgemeinerung dieses Satzes bieten ein Hindernis einige andere Thatsachen, wie dass die Kohlensäure und, wie wir später sehen werden, auch die Bernsteinsäure gehemmte Reaktionen beschleunigen, als einziger Zusatz aber die Reaktion verlangsamen.

9. Katalytischer Einfluss verschiedener Substanzen.

Die Bestrebungen, die Bedingungen festzustellen, unter denen konstante Resultate erhalten werden konnten, waren insofern von Erfolg, als sie die verschiedensten Fehlerquellen zu Tage gefördert hatten. Es hatte sich herausgestellt, dass es nicht möglich war, alle Resultate mit einander vergleichbar zu machen. Dennoch schien es wünschenswert, den Einfluss einiger Substanzen wenigstens qualitativ zu untersuchen. Der letzte Teil dieser Arbeit war dem gewidmet.

Die Versuche wurden, wie schon erwähnt, immer in ganzen Reihen oder Gruppen ausgeführt, wobei auf die Anfangskonzentra-

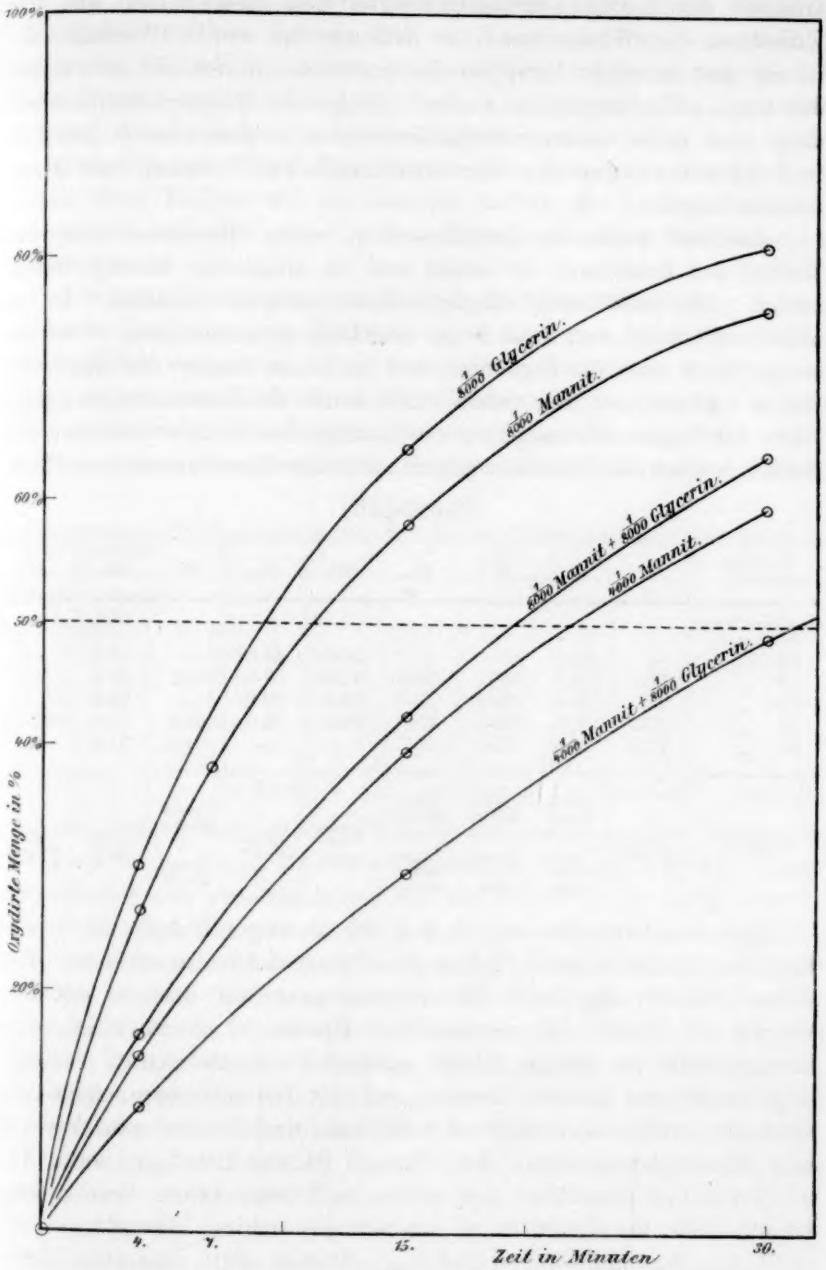

100%
80%
60%
50%
40%
20%
Oxydirte Menge in %
1/8000 Glycerin.
1/8000 Mannit.
1/8000 Mannit + 1/8000 Glycerin.
1/8000 Mannit.
1/8000 Mannit + 1/8000 Glycerin.
4.
7.
15.
30.
Zeit in Minuten

Fig. 5.

tionen, die Luftgeschwindigkeiten und namentlich auf die Konstanz der Wasserqualität Acht gegeben wurde. Versuche, die in ein und derselben Versuchsreihe erscheinen, dürfen als untereinander vergleichbar angesehen werden. Einige der Gruppen dürfen allerdings auch unter einander verglichen werden, es muss aber in dem Fall in beiden Gruppen ein übereinstimmender Versuch mit Mannit vorliegen.

Zunächst wurde der Zweck verfolgt, etwas allgemeines über den Verlauf der Reaktionen in saurer und in alkalischer Lösung festzustellen. Die Sulfitlösung reagierte immer deutlich alkalisch. Da es nicht beabsichtigt war, diese Frage eingehend zu untersuchen, so werden einige Worte über die Ergebnisse und die blosse Angabe der erhaltenen Zahlen hier genügen. Der erste Versuch wurde mit Bernsteinsäure ausgeführt. Ein Vorversuch liess einen beschleunigenden Einfluss erwarten, und deshalb wurden die Versuche zugleich mit einem Mannitzusatz ausgeführt.

Tabelle 16.

Versuchsnummer:	79.	80.	81.	82.	83.	84.	85.	86.	87.
Oxydierte Menge in % nach									
2 Min.	—	11·0	—	—	51·5	44·6	—	18·2	—
4 „	17·2	19·3	21·7	34·5	72·8	67·9	18·2	21·2	19·2
7 „	27·6	29·4	32·9	—	84·3	82·8	—	25·8	—
15 „	47·7	50·8	52·8	77·2	92·2	94·0	43·0	72·6	47·1
30 „	71·2	72·5	73·5	89·7	—	—	64·0	91·6	—
Zusatz:	$^1/_{20000}$ Mannit	$^1/_{20000}$ Mannit + $^1/_{40000}$ Bernsteins.	$^1/_{20000}$ Mannit + $^1/_{20000}$ Bernsteins	$^1/_{20000}$ Mannit + $^1/_{5000}$ Bernsteins.	$^1/_{20000}$ Bernsteins.	$^1/_{20000}$ *NaOH*	$^1/_{20000}$ Mannit + $^1/_{20000}$ *NaOH*	$^1/_{2000}$ *NaOH*	$^1/_{20000}$ Mannit

Aus den Versuchen 80, 81 und 82 in obiger Tabelle ist in der That der beschleunigende Einfluss der Bernsteinsäure zu erkennen. Der Versuch 83, der ohne einen Mannitzusatz ausgeführt war, ist mit dem Versuch 64 (Tabelle 13) vergleichbar. Hieraus ist es ersichtlich, dass Bernsteinsäure als einziger Zusatz schwach verzögernd wirkt. Natronlauge wurde aus Natrium bereitet und mit Bernsteinsäure eingestellt. Erwartet wurde ein verzögernder Einfluss, deshalb war zum Versuch kein Mannit hinzugesetzt. Der Versuch 84 war mit $^1/_{20000}$norm. Natriumhydroxyd ausgeführt und zeigte auch eine kleine Verzögerung, die am Ende der Reaktion zu verschwinden schien. Der Versuch 85 mit $^1/_{20000}$ Natriumhydroxyd und $^1/_{20000}$ Mannit zeigte, dass diese kleine Verzögerung sich zu der des Mannits addiert hatte. Der Versuch 86

war mit einer relativ grossen Konzentration, $^1/_{2000}$ norm. Natriumhydroxyd ausgeführt. Sein Verlauf war eigentümlich und unerklärlich, indem die Reaktion am Anfang und am Ende relativ schnell, in der Mitte langsam verlief. Der Versuch 87 zeigt, dass die Wasserqualität während der Versuchsreihe konstant geblieben war.

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist, dass weder Säure, noch Alkali einen Einfluss auf die Reaktion ausübt, der auch nur einigermassen mit dem der bisher untersuchten organischen Substanzen zu vergleichen ist.

Der schon wiedergegebene Versuch 87 bildet den Anfang zu der nächsten Gruppe, die mit Zusätzen von ortho-, meta- und para-Kresol durchgeführt war, um zu sehen, ob vielleicht konstitutive Verschiedenheiten einen verschiedenen Einfluss haben würden. Jeder isomere Körper wurde in zwei Konzentrationen, $^1/_{20000}$ und $^1/_{2000}$ norm. untersucht. Ausser diesen enthielten die Versuche keinen weiteren Zusatz.

Tabelle 17.

Versuchsnummer:	88.	89.	90.	91.	92.	93.	94.
Oxydierte Menge in % nach							
2 Min.	19·7	—	19·8	—	29·7	—	—
4 „	38·8	5·9	33·1	7·8	46·1	13·8	19·3
7 „	61·5	12·7	46·3	13·4	61·2	24·0	28·7
15 „	85·7	38·5	65·7	26·4	79·6	47·0	47·5
30 „	93·8	69·5	79·1	44·6	85·6	72·3	—
Zusatz:	$^1/_{20000}$	$^1/_{2000}$ *o*-Kresol	$^1/_{20000}$	$^1/_{2000}$ *m*-Kresol	$^1/_{20000}$	$^1/_{2000}$ *p*-Kresol	$^1/_{20000}$ Mannit

Die Zahlen sind in obiger Tabelle wiedergegeben. Der Versuch 94 ist wieder mit $^1/_{20000}$ Mannit ausgeführt und zeigt, dass das Wasser unverändert sich gehalten hatte, also die Versuchsreihe gültig war. In der That zeigen die verschiedenen Stellungen der Hydroxylgruppe erhebliche Unterschiede in dem verzögernden Einfluss. Aber diese Unterschiede scheinen keineswegs einfach, die Wirkungen sind nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ verschieden. Denn je nach den Konzentrationen, die wir betrachten, finden wir für die Wirksamkeiten der drei Kresole die Reihenfolgen *m-o-p* oder *o-m-p* oder *m-p-o*. Was die Ursache dieser Verschiedenheiten ist, lässt sich nicht sagen.

Das Ergebnis ist, dass die drei Stellungen der Hydroxylgruppe wohl einen verschiedenen Einfluss ausüben, doch ist jeder Einfluss von der Verdünnung und dem Stadium des Reaktionsverlaufs in unbekannter Weise abhängig. Es kann keine absolute Reihenfolge der Einflüsse aufgestellt werden.

An dieser Stelle der Untersuchung geschah es, dass ein neuer Ballon mit destilliertem Wasser angebrochen wurde und sich völlig unbrauchbar erwies, indem ein verzögernder Einfluss des Mannits kaum zur Geltung kam. Das Wasser eines zweiten Ballons war so geartet, dass die Konzentration des Mannits von $^1/_{20000}$ bis auf $^1/_{8000}$norm. vergrössert werden musste, um etwa die gleiche Verzögerung wie früher zu ergeben. Und so war denn in beiden folgenden grossen Versuchsreihen die Versuchsflüssigkeit immer $^1/_{8000}$norm. in Bezug auf den Verzögerer[1]). Nur in dem Fall des Terpentinöls wollte die ausgewogene Menge sich nicht lösen. Deshalb wurden 5 ccm der gesättigten Lösung in die Versuchsflüssigkeit gebracht, und dennoch ist ein deutlicher verzögernder Einfluss bemerkbar. Inmitten der beiden Gruppen wurden von Zeit zu Zeit Versuche mit $^1/_{8000}$ Mannit wiederholt, und da sie stets übereinstimmende Zahlen ergaben, nur am Anfang und Ende einer jeden Gruppe, in den Tabellen 18 und 19 wiedergegeben. Jede der

Tabelle 18.

Versuchsnummer	95.	96.	97.	98.	99.	100.	101.	102.	103.	104.	105.	106.
Oxydierte Menge in % nach:												
2 Min.	13·7	—	—	—	—	—	—	64·1	—	—	—	—
4 „	22·7	49·5	15·4	13·1	11·1	10·9	6·8	82·6	7·0	—	63·0	22·6
7 „	33·0	63·5	23·8	—	—	—	—	90·8	—	—	76·9	—
15 „	52·8	80·6	41·7	39·1	34·1	33·5	23·2	95·4	—	1·5	89·2	51·7
30 „	—	89·9	63·9	61·2	56·0	54·9	41·0	—	53·5	3·1	94·2	71·4
45 „	—	—	—	—	—	—	50·8	—	70·1	4·7	—	—
Zusatz:	Mannit	Methyl-alkohol	Äthyl-alkohol	Propyl-alkohol	Normal-Butyl-alkohol	Iso-Butyl-alkohol	Sekund. Butyl-alkohol	Tertiär-Butyl-alkohol	Allyl-alkohol	Benzyl-alkohol	Acet-Aldehyd	Mann

Tabelle 19.

Versuchsnummer	107.	108.	109.	110.	111.	112.	113.	114.	115.	116.	117.	118.
Oxydierte Menge in % nach												
2 Min.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	53·7	—
4 „	26·5	12·1	87·6	88·1	65·9	29·9	33·3	29·8	68·1	61·6	86·6	26·4
7 „	—	—	93·9	93·9	82·4	64·5	46·9	41·0	—	78·7	94·1	38·4
15 „	58·2	33·8	96·9	96·8	93·4	81·2	67·5	58·4	94·0	92·0	97·2	58·4
30 „	75·7	54·1	98·4	97·8	96·4	—	83·4	73·0	96·9	96·7	98·6	76·2
Zusatz:	Mannit	Benzal-dehyd	Aceton	Essig-äthyl-ester	Äthyl-äther	Glycerin	Äthy-lenglykol	Anilin	Benzol	Terpen-tinöl	O.	Mann

[1]) Die Wägung einiger Substanzen von grösserem Dampfdruck bot Schwierigkeiten und war trotz der Vorsichtsmassregeln mit Fehlern behaftet. Die Konzentrationen solcher Lösungen dürfen nur als angenähert richtig angesehen werden.

beiden Tabellen hat ihren eigenen Mannitwert. Die Resultate, die in den beiden vorhergehenden Tabellen wiedergegeben sind, dürfen kaum als ganz zuverlässig richtig angesehen werden, weil nur ein einziger Versuch mit einer jeden Substanz ausgeführt wurde.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser zwei Reihen ist sehr schwierig, weil die Einflüsse der Substanzen nicht alle von derselben Natur sind. Ein gutes Beispiel hierfür ist der Versuch 115 mit Benzol, der, wenn man die Zahlen ansieht, einen wohl täuschen könnte. Die erste Titration brauchte nämlich mehr Jod, als vorhanden war, so dass der Anfangspunkt erst nach drei Minuten erhalten werden konnte. Dieses bedeutet einen grossen verzögernden Einfluss des Benzols am Anfang der Reaktion. Aber dann ist dieser Einfluss wie mit einem Mal verschwunden, und nach vier weiteren Minuten sind 68 % der anfänglichen Menge oxydiert. Diese Thatsache scheint darauf hinzuweisen, dass das flüchtige Benzol bald von der Luft mit fortgerissen worden ist. So verschwinden wegen ihres Dampfdrucks einige Substanzen mehr oder weniger schnell während des Verlaufs der Reaktion, und die herrschenden Bedingungen werden unaufhörlich in unbekanntem Grade geändert. Die einfache Regel, beschleunigende (bezw. verzögernde) Effekte numerisch auszudrücken, indem die Zeiten, die zur Erreichung irgend eines bestimmten Zersetzungsstadiums erforderlich sind, auch bei Anwesenheit von Nebenwirkungen, sich zu einander verhalten, wie die reziproken Werte der entsprechenden relativen Geschwindigkeitskoëfficienten, setzt voraus, „dass der Reaktionsverlauf in allen Fällen von den Störungen und den Nebenreaktionen in gleicher Weise beeinflusst worden ist“ [1]).

Dieses ist hier offenbar nicht der Fall, und deshalb kann die Regel nicht zur Anwendung kommen. Einige Regelmässigkeiten sind aber doch zu erkennen:

1. In der homologen Reihe der einwertigen gesättigten Alkohole der Fettreihe zeigt sich mit höherem Molekulargewicht eine kleine Steigerung des verzögernden Effekts. Diese Thatsache dürfte darauf zurückzuführen sein, dass das höhere Molekulargewicht einen kleineren Dampfdruck bedingt, und diesem entsprechend weniger Alkohol aus der Lösung mit der Luft fortgerissen wird. Gelänge es, diese Fehlerquelle zu beseitigen, so würde es sich wahrscheinlich zeigen, dass die einwertigen Alkohole einen gleichen verzögernden Einfluss ausüben.

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. 2, 134.

2. Betrachtet man die vier isomeren Butylalkohole, so findet man, dass der normale und der iso-Butylalkohol fast den gleichen Einfluss ausüben. Der sekundäre Alkohol hat bedeutend mehr Einfluss als diese beiden, der tertiäre aber so gut wie gar keinen!

3. Aus dem Versuch mit Allylalkohol dürfte man vermuten, dass die ungesättigten Alkohole etwas wirksamer sind als die gesättigten.

4. Eine von der Vermehrung der Wertigkeit der Alkohole abhängige Regelmässigkeit lässt sich nicht erkennen. Geht man von einwertigen zu zweiwertigen Alkoholen über, so wird der verzögernde Einfluss erheblich verringert, um dann mit steigender Wertigkeit oder steigendem Molekulargewicht wieder zuzunehmen.

5. In der aromatischen Reihe zeigt der Benzylalkohol einen überraschend grossen Einfluss, und zwar ist er der weitaus wirksamste Katalysator, der bis jetzt gefunden ist. Dieses giebt Anlass zu der Vermutung, dass der Benzolring eine höchst wichtige Rolle spiele. Der anfänglich grosse Einfluss des Benzols wie des Phenols bestätigen dieses, während allerdings die früheren Versuche mit den Kresolen keine besonders grosse Verzögerung aufwiesen.

6. Verbindungen, wie Ketone und Ester der Fettreihe, zeigen gar keinen verzögernden Einfluss.

7. Die Aldehyde der Fettreihe haben einen sehr kleinen Einfluss, bei weitem kleiner als Mannit. Die Aldehyde der aromatischen Reihe zeigen einen erheblich grösseren Einfluss, der grösser als der des Mannits ist. Dieses spricht wieder für eine besondere Wirkung des Benzolringes.

8. Anilin hat nahezu denselben Einfluss wie Mannit.

9. Terpentinöl hat einen verzögernden Einfluss, wie gross er ist, lässt sich wegen der geringen Löslichkeit nicht entscheiden, er scheint aber nicht besonders gross zu sein.

Die Versuche der beiden Gruppen sind angenähert untereinander vergleichbar, und wenn man es auch nicht vermag, die Einflüsse numerisch und absolut auszudrücken, so können doch die Substanzen nach ihren Wirksamkeiten in eine Reihe geordnet werden. So erhält man die Reihe *B* in der Tab. 20, in welcher die Substanzen so geordnet sind, dass die mit der grössten verzögernden Wirkung obenan stehen. Aus den früheren Versuchen (Kapitel 3) erhält man ebenso die Reihe *A*.

Die vier Substanzen, die in beiden Gruppen enthalten sind, folgen sich auch in derselben Reihenfolge, nur dass Benzaldehyd und iso-Butylalkohol in der Reihe *A* einen wesentlichen Unterschied zeigen, während sie in der Reihe *B* in ihrer Wirkung fast völlig miteinander überein-

Tabelle 20.

Reihe *A*.	Reihe *B*.	
	Benzylalkohol	
	Butylalkohol (sekundär)	
	Allylalkohol	
Benzaldehyd	Benzaldehyd	} gleich
nicht gleich:	Butylalkohol (iso-)	} gleich
Isobutylalkohol	Butylalkohol (normal)	
	Propylalkohol	
	Äthylalkohol	
Mannit	Mannit	
	Anilin	{Orthokresol Metakresol Parakresol}
	Äthylenglykol	{Orthokresol Metakresol Parakresol}
	Methylalkohol[1])	{Orthokresol Metakresol Parakresol}
Glycerin	Glycerin	
	Acetaldehyd	Natriumhydroxyd
	Terpentinöl[1])	
Phenol	Äthyläther[1])	
Weinsaures Kalium	Benzol[1])	
BernsteinsauresNatrium	Butylalkohol (tertiär)	
	Essigäthyläther	}
Natriumsulfat	Aceton	} gleich
Kein Zusatz } gleich	Kein Zusatz	}

Beschleunigend auf schon gedämpfte Reaktion:

Bernsteinsäure
Kohlensäure
Ozon

stimmen. Es scheint wahrscheinlich, dass die Änderungen des Wassers, welche die sehr grossen Abweichungen in den absoluten Werten hervorbringen, alle Einflüsse in gleicher Weise geändert haben, so dass das Bild gewissermassen nur verschoben ist. Die Lage der drei Kresole ist nur insoweit bestimmt, als dass sie zwischen Mannit und Acetaldehyd hineingehören.

Natriumhydroxyd ist als schwach verzögernd etwa mit Acetaldehyd zu vergleichen. Beschleunigend wirken Bernsteinsäure, Kohlensäure und Ozon auf schon gedämpfte Reaktionen, wobei Ozon die grösste Wirksamkeit ausübt.

So erhält man ein Bild der relativen Wirksamkeiten dieser sonderbaren katalytischen Erscheinungen, insoweit sie bis jetzt erforscht sind.

10. Schluss.

Diese Untersuchung hat vielleicht mehr Fragen gestellt, als sie beantwortet hat. Das mag aber häufig das Schicksal sein, wenn man sich in ein neues Gebiet gewagt hat. Dennoch hoffe ich, dass die ge-

[1]) Vermutlich in falscher Stellung wegen Dampfdruck u. s. w.

gewonnenen Resultate manchem eine Hilfe und Erleichterung gewähren werden bei Untersuchungen ähnlicher Art.

Als Hauptergebnis dieser Arbeit muss man es ansehen, dass es gelungen ist, den Verlauf solcher Reaktionen, bei denen der eine Bestandteil ein Gas ist, messend zu verfolgen. Dass der Verlauf der Reaktion von der Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs abhängig ist, und dass man auf diese Weise im stande ist, die letztere zu bestimmen, dürfte auch von Bedeutung sein. Die grosse Empfindlichkeit der Reaktion, die sich darin ausspricht, dass sowohl das Wasser in so verschiedenem Masse für die Wirkungen der Katalysatoren empfänglich ist, als auch dass so minimale Quantitäten derselben ihren ausgeprägt verzögernden Einfluss geltend machen können, hat ein berechtigtes wissenschaftliches Interesse.

Mit Freuden ergreife ich an dieser Stelle die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ostwald, meinen innigsten Dank für die Unterstützung und die Ratschläge auszusprechen, welche er mir im Laufe dieser Arbeit in so reichem Mass hat zu teil werden lassen. Herrn Dr. G. Bredig und Dr. R. Luther fühle ich mich ebenfalls für ihr freundliches Interesse zu Dank verpflichtet.

Leipzig, Physik.-chem. Institut.

Ueber Lösungs- und Verdünnungswärmen.

Von

Ed. von Stackelberg.

(Mit 8 Figuren im Text.)

I. Definition der untersuchten Grössen und ihre Beziehungen untereinander.

Die Wärmetönungen, die auftreten, wenn man wechselnde Mengen von Lösungsmitteln und Löslichem zusammenbringt, können auf konstante Mengen eines jeden der beiden Bestandteile bezogen werden.

Bezeichnet man die Zahl der in $100\,H_2O = 1800$ g aufzulösenden Grammmolekel mit ν andererseits die Zahl der g-Molekel Wasser, die eine molekulare Einheit (M Gramm) des Löslichen aufnehmen sollen, mit N, so gelten folgende thermochemische Gleichungen für die totalen Lösungswärmen:

von ν Mol in $100\,H_2O$

1. $\nu.M + 100.H_2O = \underset{0\ \nu}{A} + (\nu.M + 100.H_2O)$

von 1 Mol in $N.H_2O$

2. $M + N.H_2O = L_N + (M + N.H_2O)$

und für die partiellen Lösungs- und Verdünnungswärmen beim Zusatz vom selben löslichen Stoff oder Lösungsmittel:

3. $\Delta\nu.M + (\nu_1 M + 100\,H_2O) = \underset{\nu_1\ \nu_2}{A} + (\nu_2 M + 100\,H_2O)$

4. $(M + N_1 H_2O) + \Delta N.H_2O = \Phi_{N_1}^{N_2} + (M + N_2 H_2O)$.

Diese Grössen stehen untereinander in folgenden Beziehungen:

I. $\underset{0\ \nu}{A}/\nu = L_N$,

wobei $\nu.M : 100\,H_2O = M : N.H_2O$ oder $\nu = 100/N$

II. $\underset{\nu_1\ \nu_2}{A} = \underset{0\ \nu_2}{A} - \underset{0\ \nu_1}{A}$ III. $\Phi_{N_1}^{N_2} = L_{N_2} - L_{N_1}$,

ferner gemäss einer einfachen thermochemischen Rechnung:

IV. $$\frac{\underset{\nu_1\ \nu_2}{A}}{\nu_2 - \nu_1} = L_{N_1} - \frac{N_2}{N_2 - N_1} \cdot \Phi_{N_1}^{N_2},$$

wenn $\nu_1 = \dfrac{100}{N_2}$ und $\nu_2 = \dfrac{100}{N_1}$ angenommen wird.

Sind die zugesetzten Mengen $\Delta\nu$ und ΔN sehr klein, so wird:

$$\text{V.}\quad \frac{\underset{\nu_1\,\nu_2}{\Lambda}}{\Delta\nu} = \lambda_\nu \qquad\qquad \text{VI.}\quad \frac{\Phi_{N_1}^{N_2}}{\Delta N} = \varphi_N,$$

worin λ_ν den Differentialquotienten $\frac{d\Lambda}{d\nu}$ und φ_N ebenso $\frac{d\Phi}{dN}$ bedeutet, und angenähert $\nu = {}^1/_2(\nu_1 + \nu_2)$, $N = {}^1/_2(N_1 + N_2)$ zu setzen ist. Die Definition dieser Grössen ergiebt sich aus 3. und 4., indem nach Division durch $\Delta\nu$, resp. ΔN für sehr kleine Werte der letzteren:

$$5.\quad M + \frac{\nu . M + 100 H_2O}{d\nu} = \lambda_\nu + \frac{(\nu + d\nu) M + 100 H_2O}{d\nu}$$

$$6.\quad \frac{M + NH_2O}{dN} + H_2O = \varphi_N + \frac{M + (N + dN) H_2O}{dN}.$$

Es ist somit λ_ν die Lösungswärme beim Eintritt von 1 Mol Salz in unendlich viel ν Mol auf je $100 H_2O$ enthaltende Lösung, und φ_N die Verdünnungswärme beim Zusatz von 1 Mol Wasser zu unendlich viel 1 Mol auf je NH_2O enthaltende Lösung.

Sind die partiellen Lösungswärmen $\underset{\nu_1\,\nu_2}{\Lambda}$ direkt bestimmt und die Werte $\lambda_\nu = \frac{\underset{\nu_1\,\nu_2}{\Lambda}}{\Delta\nu}$ als Ordinaten über den Abscissen $\nu = {}^1/_2(\nu_1 + \nu_2)$ aufgetragen, so kann man die anderen Grössen, zunächst die Lösungswärmen L_N, nach Gleichung I, berechnen und die Kurve der letzteren im selben Koordinatensystem $\left(\nu = \frac{100}{N}\right)$ ausziehen (vergl. Fig. 1). Bezeichnet man dann den gemeinsamen Grenzwert für $\nu = 0$ $(N = \infty)$ mit $\lambda_0 = L_\infty$ und die totale Verdünnungswärme für $N_2 = \infty$ mit Φ_N^∞ oder Φ_ν^0, so sind sämtliche Grössen als Funktionen vom Gehalte ν und in ihrer Beziehung zu λ dargestellt durch:

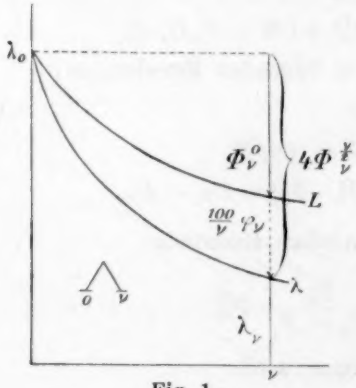


Fig. 1.

$$\underset{\nu_1\,\nu_2}{\Lambda} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \lambda . d\nu \quad (1) \qquad L_\nu = \frac{1}{\nu}\int_0^\nu \lambda\, d\nu \quad (2)$$

$$\Phi_{\nu_2}^{\nu_1} = -\frac{\partial L}{\partial \nu}\cdot \Delta\nu \quad (3) \qquad \Phi_\nu^0 = \lambda_0 - L_\nu \quad (4)$$

$$\frac{100}{\nu}\cdot\varphi_\nu = L_\nu - \lambda_\nu\,^{1)} \qquad (5)$$

---

[1]) Berechnet aus: $\varphi = \frac{\partial\Phi}{\partial\nu}\cdot\frac{\partial\nu}{\partial N}$, $\frac{\partial\Phi}{\partial\nu} = -\frac{\partial\left(\frac{\Lambda}{\nu}\right)}{\partial\nu} = \frac{L-\lambda}{\nu}$ und $\frac{\partial\nu}{\partial N} = -\frac{100}{N^2} = -\frac{\nu^2}{100}$.

oder wenn die empirische Formel für λ bekannt ist, so sind die im Folgenden häufiger auftretenden Grössen mit:

$$\lambda_v = \lambda_0 + \alpha v + \beta v^2 + \cdots \quad (6)$$

gegeben durch: $\left(N = \frac{100}{v}\right)$ $\quad L_N = \lambda_0 + \frac{\alpha}{2} v + \frac{\beta}{3} v^2 + \cdots \quad (6_a)$

ferner: $\left(\text{bei } N_1 = \frac{100}{v_2} \quad N_2 = \frac{100}{v_1}\right)$

$$\Phi_{N_2}^{N_1} = -\frac{\alpha}{2}(v_2 - v_1) - \frac{\beta}{3}(v_2^2 - v_1^2) + \cdots \quad (6_b)$$

Bei der Verdünnung auf das doppelte Volumen ($N_2 = 2N_1$ und $v_2 = 2v_1$) ist, falls die Koëffizienten der höheren Potenzen von v sehr klein sind:

$$\Phi_N^{2N} = -\tfrac{1}{4}(\alpha v + \beta v^2) = \tfrac{1}{4}(\lambda_0 - \lambda_v). \quad (6_c)$$

Für Lösungen mit verschwindend kleiner Verdünnungswärme müssten beide Kurven parallel der Abscissenachse im Abstande λ_0 verlaufen. Die Kurve der Lösungswärmen in wechselnden Mengen des Lösungsmittels (L_N) giebt durch ihre Neigung zur Abscissenachse ein direktes Mass der Verdünnungswärmen: $\frac{\delta L}{\delta v}$ ist nach (3) die Wärmetönung für einen Wasserzusatz, der den Gehalt der Lösung von 1 Mol Salz um $\Delta v = 1$ erniedrigt, sie wächst in den meisten Fällen mit zunehmender Verdünnung.

Die Kurve der Lösungswärme eines Salzes in seinen eigenen Lösungen (λ) zeigt aber unter allen Umständen die Abweichung vom idealen Verhalten ($\Phi = 0$) deutlicher. Die Differenzen $\lambda_0 - \lambda_v$ sind sehr nahe dem Vierfachen der Verdünnungswärme von v zu $\frac{v}{2}$, daher auch bei sehr verdünnten Lösungen noch leicht der Beobachtung zugänglich.

II. Zweck und Anordnung der Versuche.

Die Ausführung der im Nachstehenden mitgeteilten Versuche wurde mir durch die Freundlichkeit des Herrn Prof. Tammann in Dorpat ermöglicht, dem ich für sein mir erwiesenes Entgegenkommen zu aufrichtigem Danke verpflichtet bin.

Die Bestimmung der beim Auflösen verschiedener fester Stoffe in ihren eigenen Lösungen absorbierten oder entwickelten Wärmemengen hatte den Zweck, für die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Konzentration und damit auch für die Abweichungen vom erwähnten idealen Verhalten einen sprechenderen Ausdruck zu finden, als ihn im allgemeinen die häufig untersuchten kalorimetrischen Auflösungen in

wechselnden Mengen des Lösungsmittels, oder die nur mit grossen Versuchsfehlern ausführbare Wärmemessung bei der Verdünnung zu liefern im stande sind.

Es bot sich, der obigen Überlegung zufolge, die Aussicht, aus derartigen Versuchen sowohl durch eine geringe Extrapolation die Grenzwerte λ_o und λ_σ, die Lösungswärmen in der unendlich verdünnten und in der gesättigten Lösung zu ermitteln, als auch durch Integration der empirischen Gleichung für λ, die übrigen in Betracht kommenden Grössen, im besonderen die Verdünnungswärme verdünnter Lösungen vielleicht genauer zu erhalten, als es bei unmittelbarer Beobachtung möglich ist.

Für nicht zu konzentrierte Lösungen vieler Elektrolyte scheint sich diese Erwartung zu bestätigen. Sobald aber die Auflösung zu langsam erfolgt, erweisen sich die Versuchsfehler zu bedeutend. Die Untersuchung blieb daher in dieser Art auf eine Reihe von Salzen beschränkt, deren λ- und Φ-Werte ich im folgenden gerade für die Gebiete höherer Verdünnung zum grössten Teil ohne weitere theoretische Verwertung wiedergebe, da mir die genaueren Daten über die entsprechenden, mit ihnen in Beziehung stehenden Löslichkeitskoëffizienten und Dissociationswärmen zur Zeit noch fehlen.

Zur Messung der Lösungswärmen diente ein platiniertes Messingblechkalorimeter, das mit 900 g Wasser ($50 H_2O$) beschickt werden konnte, ein Rührer aus Platinblech in Gestalt einer Schiffsschraube, ein Beckmannsches Thermometer (0·01) von bekanntem Gradwert und eine Turbine, die den Rührer und eine Klopfvorrichtung zur Erschütterung des Thermometers in Bewegung setzte. Das sehr fein gepulverte Salz befand sich vor dem Versuch in verschlossenen Gefässen, die in Quecksilber von bekannter Temperatur versenkt waren. Die Auflösung dauerte $^1/_2$—2 Minuten. Die Korrektionen wegen der Temperaturdifferenz zwischen Quecksilberbad und Kalorimeter, und wegen der Strahlungsverluste, sowie die Ablesungsfehler (das Thermometer wurde durch ein Ablesefernrohr beobachtet) brachten unter diesen Umständen eine Unsicherheit von höchstens $^1/_2$ % im Wert der Lösungswärme mit sich, wenn die beobachtete Temperaturdifferenz etwa 0·5° betrug. Mit zunehmender Konzentration wird im allgemeinen diese Differenz kleiner, und die Dauer des Versuches grösser, so dass sich dort, wie erwähnt, die direkte Bestimmung der Verdünnungswärme mehr empfiehlt.

Zu diesem Fall befand sich über dem Kalorimeter ein Glasgefäss in einem Blechmantel (Fig. 2) mit einem Quecksilberverschluss im Boden, Rührer und Thermometer, die ebenfalls von der Turbine bewegt oder geklopft wurden. Die Menge der aus diesem Gefäss in das Kalorimeter

gebrachten Wassers wurde durch Wägungen vor und nach dem Versuch bestimmt.

Die Wärmekapazität der resultierenden Lösungen gleich der des Lösungsmittels zu setzen, wäre auch bei den verdünnteren Lösungen nicht statthaft gewesen, da die Vernachlässigung des scheinbaren Wasserwertes der gelösten Menge die Versuchsfehler überschritten hätte.

Bei allen Versuchen wurde daher durch Zuführung einer konstanten Wärmemenge und Beobachtung der Temperatursteigerung die Wärmekapazität des ganzen Systems bestimmt.

Bei der Untersuchung der Lösungswärme des Chlornatriums[1]) benutzte ich zu diesem Zweck die Erwärmung eines in die Kalorimeterflüssigkeit tauchenden und mit einer dünnen Schicht von Saponlack isolierten Manganindrahtes durch einen Strom von bekannter Stärke, der durch Schleifkontakte an dickeren Manganindrähten während der Versuchsdauer konstant erhalten werden konnte. Bei der vorliegenden Fortsetzung dieser kalorimetrischen Versuche wählte ich auf Vorschlag von Herrn Prof. Tammann eine einfachere Art der Wärmezufuhr, die sehr sicher zu bestimmende Wärmemengen lieferte, und die im Versenken eines Kupferblockes von bekannter Temperatur bestand.

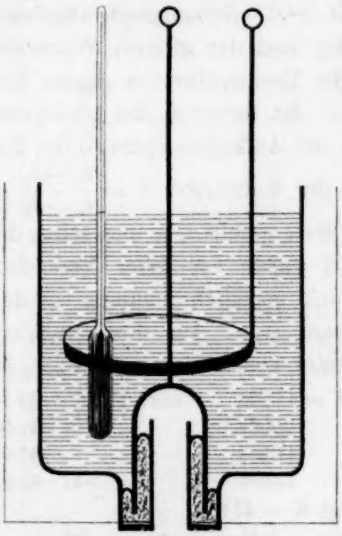


Fig. 2.

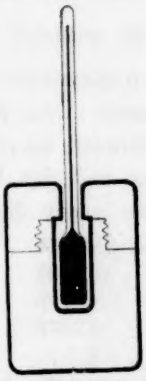


Fig. 3.

Die gewöhnlichen Quecksilberkaloriferen mit zwei Marken wurden verworfen, da sie wegen ihrer geringen Kapazität unhandlich gross und

[1]) Diese Zeitschr. **20**, 159.

starkwandig hergestellt oder auf zu hohe Temperaturen hätten erhitzt werden müssen. Die Abgabe der Wärme an den Kalorimeterinhalt erfolgt dann zu langsam; im Moment des Heraushebens ferner (wenn der Quecksilberfaden die zweite Marke passiert) ist das Temperaturgefälle im Inneren der Kalorifere zu steil abfallend und dabei abhängig von der Versuchstemperatur und der Wirkung des Rührers. Aus Kupfer lässt sich dagegen ein solcher Heizkörper in viel kleinerer Ausmessung herstellen, wobei die sehr viel bessere innere Wärmeleitung wesentlich dazu beiträgt, die Dauer des Versuches abzukürzen und den Unterschied in der Temperatur seiner Aussenwände und des Inneren im Moment des Eintauchens zu verringern.

Der von mir benutzte Heizkörper hatte die in Fig. 2 dargestellte Form. Er war von aussen und innen platiniert, so dass der um die Thermometerkugel frei bleibende Raum mit ein wenig Quecksilber ausgefüllt werden konnte. Das Schraubengewinde, sowie die Durchbohrung im oberen Teil für den herausragenden dünnen Stab des Thermometers war mit Kitt und Lack gedichtet. Das Thermometer hatte ein kleines und dünnwandiges Reservoir und eine Skala von 49—51° in $^1/_{20}$ Teilung Beim Eintauchen des erwärmten Heizkörpers konnte der Stand des sich langsam bewegenden Fadens mit 0·01° Genauigkeit abgelesen werden. Wegen der geringen Ausstrahlung und der grossen Wärmeleitfähigkeit des Kupfers war, wie erwähnt, die Temperatur des ganzen Körpers sehr nahe gleich der abgelesenen (t_c). Ist ferner t_b die korrigierte Temperatur am Ende des Versuches, t_a die Anfangstemperatur im Kalorimeter, so wird die gesuchte Kapazität der Kalorifere $K = \frac{t_b - t_a}{t_c - t_b} \cdot (A + w)$, wenn das Kalorimeter mit A g Wasser gefüllt war und selbst den Wasserwert w hatte. Die Konstante K wurde vor jeder Versuchsreihe von neuem bestimmt, sie erwies sich nicht merklich abhängig von der Zimmertemperatur und der Endtemperatur (t_b). Aus den verschiedenen Bestimmungen wurde daher das Mittel genommen.

1896 II:	$K =$	1897 I:	$K =$	1897 II:	$K =$
	47·978		48·032		47·980
	47·995		48·026		47·906
	47·925		47·963		47·970
	47·975		47·970		47·955

Im Mittel $K = 47·973$.

Die auf diesem Wege zugeführte Wärme konnte demnach als mit genügender Genauigkeit bestimmbar angesehen werden, ebenso die Wärmekapazitäten der mit der Kalorifere erwärmten Lösungen. Daraus konnten, wenn die Wassermenge durch Wägung genau bestimmt war, die spezifischen Wärmen c der Lösungen berechnet werden.

Es gestalten sich jedoch eine Reihe von Beziehungen viel übersichtlicher, wenn statt der spezifischen Wärmen die „scheinbare Molekularwärme“ Δ_N des in $N.H_2O$ gelösten Stoffe (nach Thomsen) oder der „scheinbare Wasserwert“ δ_v der in $100H_2O$ gelösten Menge ($v.M$) eingeführt werden. Letztere Grösse ist dem prozentischen Fehler der häufig angewandten Berechnungsweise (Wärmekapazität der Lösung gleich der des darin enthaltenen Wassers) direkt proportional und steht zur Molekularwärme Δ in der Beziehung $\delta_v = v.\Delta$ es ist also:

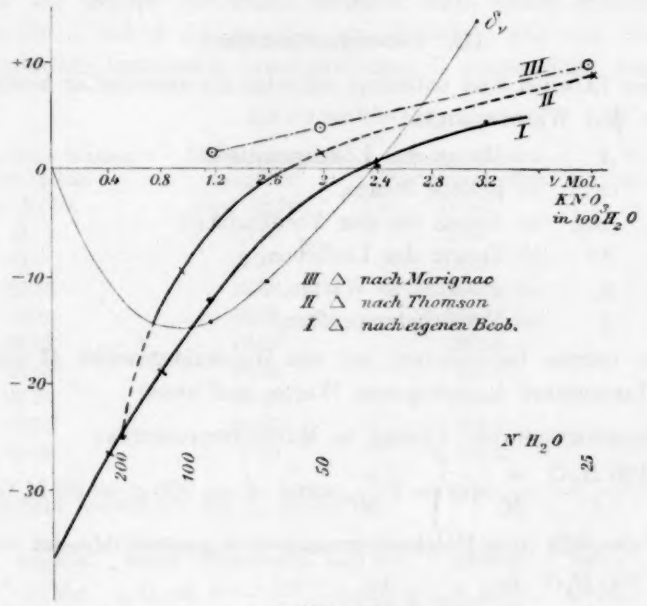


Fig. 4.

Kaliumnitrat in 100 H_2O:

gelöst	Wasserwert	Molekularwärme			1 Mol in
v Mol	δ	Δ I	Δ II	Δ III	NH_2O
0·4	− 10	− 25·5			250
			− 25		200
0·8	− 14·4	− 18·0			125
			− 9	+ 1·5	100
1·2	− 14	− 11·7			83
1·6	− 10	− 6·2			62·5
			+ 2	+ 4	50
2·4	+ 0·8	+ 0·3			41·7
2·8	+ 14·6	+ 4·1			31·2
			+ 8·4	+ 9·5	25

$$c = \frac{100\,H_2O + \delta_v}{100\,H_2O + v.M} \quad \text{und andererseits} \quad c = \frac{N.H_2O + \Delta}{N.H_2O + M}$$

Zum Vergleich der durch die beschriebene Methode gelieferten Zahlen δ und Δ (I) mit den von Thomsen bestimmten Δ (II) und nach Marignac berechneten Δ (III) mögen umstehende Kurven und Zahlen hier Platz finden, die zugleich die Anderung der beiden Grössen δ und Δ bei steigender Konzentration, wie es für eine ganze Gruppe von Stoffen typisch ist, wiedergeben.

III. Versuchsergebnisse.

In den Tabellen sind enthalten zunächst die unmittelbar bestimmten Substanz- und Wärmemengen:

A = Menge des Lösungsmittels,
a = gelöste Menge,
(ΔA = Zusatz bei der Verdünnung)
Δa = Zusatz des Löslichen,
Q_t = absorbierte Wärme,
(t = Versuchstemperatur,)

ferner die daraus berechneten, auf das Molekulargewicht M und eine mittlere Temperatur t_m bezogenen Werte, und zwar:

1. Die Konzentration der Lösung in Molekularprozenten:

$$v_1 = \frac{100\,H_2O}{A} \cdot \frac{a}{M} \text{ oder } = 2\,\frac{a}{M}, \text{ wenn } A = 900\,\text{g} = 50\,H_2O.$$

Die ebenfalls in g-Molekeln gemessene zugesetzte Menge:

$$\Delta v = \frac{100\,H_2O}{A} \cdot \frac{\Delta a}{M} \text{ oder } 2\,\frac{\Delta a}{M}.$$

Die partielle Lösungswärme von $\Delta v = v_2 - {}_1^1 v_1$ Mol.:

$$A_{v_1\,v_2} = \frac{100\,N_2O}{A} \cdot Q_{t_m} \text{ oder } 2\,Q_{t_m}.$$

Der mittlere Wert des Differentials der Lösungswärme:

$$\lambda_1 = M\frac{Q}{\Delta a} \text{ für das Intervall von } v_1 \text{ bis } v_2$$

$$\text{oder annähernd für } v = \frac{v_1 + v_2}{2}.$$

2. Die Molekelzahl des Lösungsmittels auf 1 Mol Salz

$$N_1 = \frac{100\,H_2O}{v_1} \text{ oder } A : \frac{a}{M},$$

$L_N = \Sigma Q \times \frac{M}{a}$, die Lösungswärme in NH_1O und endlich

$\Phi_{N_1}^{N_2} = L_N - L_N$, die Verdünnungswärmen.

Die extrapolierten Grenzwerte L_∞, Φ_∞, λ_σ sind, ebenso wie die aus den Interpolationsformeln für λ_ν nach Gleichung (2), (4) oder (6) abgeleiteten oder durch graphische Interpolation gewonnenen Zahlen, zum Unterschied von den auf direkten Beobachtungen beruhenden nur eingeklammert in die Tabellen aufgenommen.

In der Gruppe der leicht löslichen Salze finden sich unter „0°“ Zahlen für λ und Φ die aus den von Scholz[1]) und von Staub[2]) im Eiscalorimeter bestimmten Lösungswärmen L umgerechnet worden sind.

Kaliumchlorat. $M = 122{\cdot}60$.

In $A = 900$ g Wasser waren gelöst a g $KClO_3$	Darin wurden aufgelöst Δa g $KClO_3$	Beobachtete Wärmeabsorption Q cal.	Versuchstemperatur $t°$
0	12·26	1031	15·3
0	12·26	1035	17·1
12·26	12·26	1000	16·1
12·26	12·26	1005	15·9
24·52	12·26	969·4	16·9
24·52	12.26	969·4	16·5
36·78	12·26	930·5	17·7
36·78	12·26	938·5	14·6
49·04	6·13	½ 924·3	17·3

Daraus berechnet für $t_m = 16°$:

In 100 H_2O gelöst	Dazu zugesetzt	Absorbierte Wärme	Mittlere Konzentration	Lösungswärme von 1 Mol	1 Mol gelöst in	Lösungswärme	Verdünnungswärme
ν Mol	$\Delta\nu$ Mol	$\nu_1\Delta\nu_2$ cal.	$\nu = \frac{\nu_1+\nu_2}{2}$	λ_ν cal.	N H_2O	L_N cal.	$\Phi_{N_1}^{N_2}$ cal.
0					∞	(10500)	
	0·2	2067	0·1	10335			(165)
0·2					500	10335	
	0·2	2050	0·3	10025			154
0·4					250	10181	
	0·2	1939	0·5	9695			
0·6							341
	0·2	1861	0·7	9305			
0·8					125	9840	

$\sigma_{16°} = 0{\cdot}91$ $\lambda_\sigma = (9170)$

für $\begin{matrix}\nu > 0{\cdot}1 \\ \nu < 0{\cdot}7\end{matrix}$ $\lambda_\nu = 10500 - 1625\,\nu$.

[1]) Wied. Ann. **45**, 193.

[2]) Inaug.-Dissert. Zürich (1890).

a g	Δa g	R cal.	$t°$	ν	$\frac{\nu_1+\nu_2}{2}$	λ	N H_2O	L_N	Φ
				Kaliumbromat.					$M = 167{\cdot}10$.
	in 900 g Wasser			in 100 g H_2O				gelöst in	
0	16·67	1004	15·3	0			∞	(10205)	
					0·1	10075			(130)
0	16·67	1006	14·3	0·2			500	10075	
					0·3	9825			125
16·67	16·67	985	16·5	0·4			250	9925	
					0·5	9575			
25·01	16·67	963	16·4	0·6					
				$\sigma_{16} = 0{\cdot}65$		(9380).			
				für $\begin{matrix}\nu > 0{\cdot}1\\ \nu < 0{\cdot}5\end{matrix}$		$\lambda_\nu = 10200 - 1400\nu$.			
				Kaliumjodat.					$M = 214{\cdot}01$.
0	21·345	678	15·5	0			∞	(7000)	
					0·1	6807			(190)
0	21·345	679	15·1	0·2			500	6807	
					0·3	6426			190
21·345	10·673	325	15·2	0·4			250	6616	
					0·5	6045			
21·345	21·345	641	16·4	0·6					
32·02	21·345	623	16·2						
				$\sigma_{16} = 0{\cdot}63$		(5820)			
				für $\begin{matrix}\nu > 0{\cdot}1\\ \nu < 0{\cdot}5\end{matrix}$		$\lambda_\nu = 7000 - 1900\nu$.			
				Kaliumperchlorat.					$M = 138{\cdot}6$.
0	6·91	315·3	16·1	0			∞	(12860)	
					0·05	12445			(416)
0	13·82	2×310·8	15·4	0·1			1000	12445	
					0·15	11466			489
6·91	13·82	2×306·4	16·1	0·2			500	11953	
13·82	13·82	2×286·4	17·3						
				$\sigma_{16} = 0{\cdot}20$		(11200)			
				für $\begin{matrix}\nu > 0{\cdot}05\\ \nu < 0{\cdot}2\end{matrix}$		$\lambda_\nu = 12860 - 9200\nu$.			
				Baryumnitrat.					$M = 261{\cdot}52$.
0	13·032	499·8	16·9	0			∞	(10634)	
					0·05	10034			(600)
0	26·064	964·5	15·2	0·1			1000	10034	
					0·15	9429			300
13·032	26·064	919·6	15·9	0·2			500	9732	
					0·25	8987			470
26·064	13·032	446·0	18·0	0·3					
					0·35	8600			
39·10	13·032	419·5	17·2	0·4			250		
					0·45	8210			
52·13	13·032	404·5	16·5	0·5					
				$\sigma_{17} = 0{\cdot}585$		(7950)			
				für $\begin{matrix}\nu > 0{\cdot}1\\ \nu < 0{\cdot}5\end{matrix}$		$\lambda_\nu = 10634 - 8108\nu + 6080\nu^2$.			

Kaliumbichromat. $M = 293{\cdot}8$.

In $A = 900$ g Wasser			Zur Lösung von		Zugesetzte	Beob.
a	Δa	Q	a g in A g Wasser		ΔA g Wasser	Verdünnungswärme
0	7·345	443·	58·76	600	300	50 cal.
7·345	7·345	430·	29·38	257	500	78
0	19·586	573·	98·0	796	46	20·2
19·793	9·793	542·	98·0	842	46	16·0
0	29·38	563·0	98·0	888	46	12·1
0	29·38	562·7				
29·38	29·38	526				

Daraus berechnet für 17·5°:

ν	$\frac{\nu_1+\nu_2}{2}$	λ	N	L_N	$\Phi_{N_1}^{N_2}$
0			∞	(18400)	
	0·05	17440			(960)
0·1			1000	17440	
	0·15	16330			555
0·2			500	16885	
	0·30	15780			550
0·4			250	16335	
	0·50	15350			335
0·6			167	16000	

$\sigma_{17{\cdot}5} = 0{\cdot}688$ (15000).

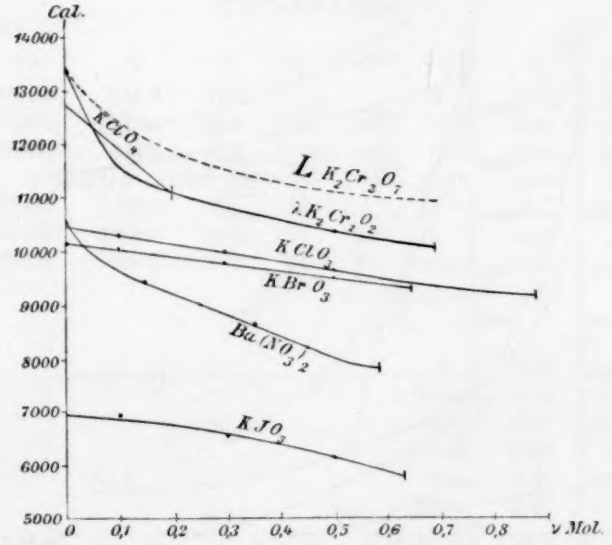


Fig. 5.

Chlorkalium. $M = 74{\cdot}6$.

$A = 900$ g

18°

a	Δa	Q	t	ν_1	ν_2	$\frac{\nu_1+\nu_2}{2}$	λ_ν	N	Φ
						0	(4400)	∞	
									(110)
0	37·2	2140	18	0	1	0·5	4291	100	
									(230)
111·8	37·2	1907	18	3	4	3·5	3824	25	
									(130)
223·6	18·6	880·1	17	6·0	6·5	6·25	3510	12·5	
242·2	18·6	838·0	16	6·5	7·0	6·75	3460		
260·8	18·6	825·9	18	7·0	7·5	7·25	3416		
						$\sigma_{18°} = 8{\cdot}25$	(3340)		

0°

0	(5350)	∞
		(200)
0·0563	5330	200
		(97)
0·45	5190	100
		(208)
1·35	4810	50
		(316)
2·70	4440	25
4·04	3890	
$\sigma_{0°} = 6{\cdot}88$	(3650)	

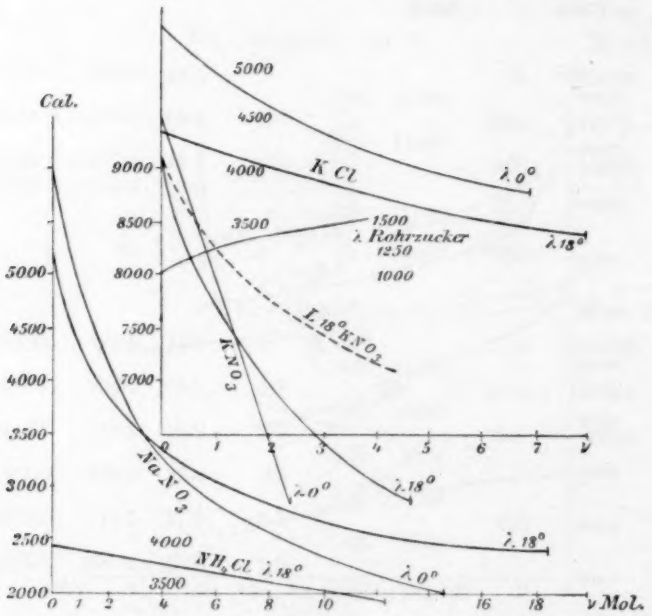


Fig. 6.

Chlorammonium. $M = 53{\cdot}52$.

18°

a	Δa	Q	ν_1	ν_2	$\frac{\nu_1+\nu_2}{2}$	λ	N	Φ
0	18	1318			0	(3930)	∞	
0	18	1321	0	0·673	0·337	3923	100	(7·5)
18	18	1313	0·673	1·346	1·01	3901		
90	18	1278	3·363	4·037	3·70	3799	40	45
108	18	1271	4·043	4·717	4·38	3778	20	98
180	18	1235	6·663	7·407	7·07	3672	10	
235	36	2219	8·78	10·12	9·45	3564		
270	27	3544	10·10	11·10	10·6	3511		

$\sigma_{18°} = 12{\cdot}1$ (3445)

für $\nu \gtrless \begin{matrix} 0{\cdot}1 \\ 12{\cdot}0 \end{matrix}$ $\quad \lambda_\nu = 3930 - 33\nu - 0{\cdot}6\nu^2$.

Chlornatrium. $M = 85{\cdot}5$.

18°[1]) 0°

ν	λ	N	Φ	ν	λ	N	Φ
0	(1230)	∞		0	1990	∞	
0·5	1030	100	(200)	0·5	1704	100	(285)
3	564	50	96	3	879	50	233
6	248	25	178	8	0	25	296
8	161	12·5	247	10	−205	12·5	453

$\sigma_{18°}$ 10·93 = (117) $\quad \sigma_{0°} = 10{\cdot}93$ (−280)

Natriumnitrat. $M = 85{\cdot}1$.

A = 900 g 17°

a	Δa	Q	$t°$	ν_1	ν_2	$\frac{\nu_1+\nu_2}{2}$	λ	N	Φ
0	10·610	643·9	17·4			0	(5350)	∞	
10·621	10·610	617·6	16·8	0	0·25	0·125	5164	200	(300)
148·55	21·221	864·6	16·8	0·25	0·50	0·375	4958	100	(255)
	A = 450 g			3·5	4·0	3·75	3466	50	(356)
254·6	42·442	1232·6	15·1	12	14	13	2515	25	(450)
297·0	42·442	1208·9	16·7	14	16	15	2430	12·5	(618)
339·5	21·221	607·4	16·9	16	17	16·5	2435	6·25	(325)

$\sigma = 18{\cdot}06$ (2400)

0°

0	6000	∞	
0·056	5910	200	(380)
0·9	4970	100	(300)
2·25	4020	50	(470)
4·95	3050	25	(690)
10·80	2320		
$\sigma = 15{\cdot}46$	(2000)		

[1]) Umgerechnet aus den Angaben in dieser Zeitschr. **20**, 163.

Kaliumnitrat. $M = 101{\cdot}2$.

In 900 g Wasser:

a g	Δa g	Q cal.	$t°$	$\frac{\nu_1+\nu_2}{2}$	λ	N	Φ
					15°		
0	20·2	1703·7	15·0	0	(9100)	∞	
20·2	20·2	1647·0	15·3	0·2	8536	250	(564)
40·4	20·2	1547·4	14·9	0·6	8252	125	142
60·6	20·2	1480·3	16·0	1·0	7753	62·5	400
80·8	40·4	2816·5	14·7	1·4	7432	31·25	560
121·2	40·4	2622·6	14·9	2·0	7060		
161·6	20·2	1256·2	16·4	2·8	6569	200	
161·6	20·2	1258·7	15·4	3·4	6301	100	(337)
181·8	20·2	1220·2	14·1	3·8	6118	50	(510)
202·0	20·2	1197·3	16·0	4·2	5994	25	(785)

Bei 15° $\lambda_\nu = 9100 - 1337.5\,\nu + 143{\cdot}8\,\nu^2$ $\sigma_{15°} = 4{\cdot}63$ (5920)

		0°		
0	(9550)	∞		(750)
1	(8050)	200		(375)
2	(6550)	100		(750)
$\sigma_0 = 2{\cdot}36$	(5880)	50		

Bei 0° $\lambda_\nu = 9550 - 1500\,\nu$[1])

Rohrzucker. $M = 342$.

a g	gelöst in A g Wasser	verdünnt mit ΔA g Wasser	Wärmeabs. Q cal.	Verdünnungswärme $N\ H_2O$	$\Delta N\ H_2O$	Φ
342	450	277	— 86·1	25	15·46	— 86·1
342	725	279	— 41·0	40·5	18·8	— 49·4
342	342	279	— 16·0	59·3	47·8	— 49·4
109·8	322	273	— 7·6	107·1	91·2	— 42
57·0	321	273	— 6·4			

$A = 450$

$a = 0$	$\Delta a = 34{\cdot}2$	$Q = 109$
68·4	34·2	118

Daraus berechnet (nach Gleichung (4)):

$\frac{\nu_1+\nu_2}{2}$	λ	N	L	Φ
0·253	1130	200	(1130)	
0·725	1220	100	(1177)	(— 47)
1·31	1283	50	(1243)	(— 66)
2·08	1375	25	(1357)	(— 114)
3·24	1498			

[1]) Die Angaben von Scholz, Staub und Winkelmann (Pogg. Ann. 149, 1) führen zu sehr auseinander gehenden λ-Werten, die zu beiden Seiten dieser Geraden verteilt liegen.

Die λ-Kurven der untersuchten Stoffe — mit Ausnahme des letzten — sind einander sehr ähnlich, sie nähern sich mit steigender Konzentration der Abscissenachse ($\alpha < 0$ in der Interpolationsgleichung (6), die Verdünnungswärmen sind daher nach (6b) positiv) und wenden ihr, sofern ihre Krümmung merklich ist, die konvexe Seite zu ($\beta > 0$) — ausser beim NH_4Cl.

Zwischen dem Wert von L_N für $N = 200$, der oft als „Lösungswärme in viel Wasser" bezeichnet wird, und dem extrapolierten Wert für $N = \infty$ bestehen Unterschiede von 5—15 % (beim $KClO_4$ $L_\infty : L_{200} = 108 : 100$); nur beim Chlorammonium ist von $N = 200$ an eine weitere Verdünnung von keiner wesentlichen Wärmeabsorption begleitet.

Bei 0° nehmen die Lösungswärmen (λ und L) von grösseren Anfangswerten mit steigender Konzentration noch schneller ab, d. h. die Verdünnungswärmen werden bei niedrigeren Temperaturen immer grösser, das Gleiche gilt für die Lösungswärmen selbst im allgemeinen nur für nicht zu hohe Konzentrationen.

Die Wärmetönungen beim Verdünnen der wässerigen Lösungen — mithin die Neigung der λ-Kurven zur Abscissenachse — sind von van't Hoff[1]), Th. Evan[2]) und von E. Petersen[3]) in gewiss zutreffender aber wohl nicht ausreichender Weise auf die Zustandsänderungen, die der gelöste Stoff bei der Vergrösserung des Lösungsvolumens erleidet, zurückgeführt worden.

Die grossen Beträge der Verdünnungswärmen, ihre starke Zunahme bei abnehmender Temperatur und auch der Umstand, dass die Kurven der Lösungswärmen (mit alleiniger Ausnahme des NH_4Cl) von dem idealen Verhalten: $\lambda_v = \text{const.}$, um so stärker abweichen, je geringer die Konzentration ist — alles das lässt sich aus der bisherigen Betrachtungsweise allein nicht ableiten.

Ausser den geringen Wärmemengen, die wie bei der Ausdehnung eines Gases in einen leeren Raum, hier bei der Hinzufügung von weiteren Mengen des Lösungsmittels auftreten können, und ausser der Dissociationswärme der bei der Verdünnung ionisierten Salzmengen muss noch mindestens ein Glied in den Summenausdruck für $\Phi_{N_1}^{N_2}$ eintreten, das in allen den Fällen, wo die fortschreitende Dissociation eine Wärmeentwickelung liefert, die Verdünnungswärme aber von entgegengesetztem Vorzeichen ist, einer recht bedeutenden Wärmeabsorption entsprechen

[1]) Kongl. Sv. Vet. Akademiens Handlingar 21, Nr. 17, p. 13.
[2]) Diese Zeitschr. 14, 418.
[3]) Diese Zeitschr. 11, 174.

muss. Die untersuchten Salze haben ohne Ausnahme Dissociations- und Verdünnungswärmen von entgegengesetztem Vorzeichen, während in anderen Fällen Petersen (loc. cit.) und später Rivals[1]) eine sogar quantitativ befriedigende Übereinstimmung der beobachteten und der aus den Dissociationswärmen berechneten Verdünnungswärmen feststellten.

Auch die von van Laar[2]) neuerdings vorgeschlagene Abänderung der Arrheniusschen Formel würde den Widerspruch dort, wo er zu Tage tritt, nicht abschwächen, sondern, da die Wärmeentwickelungen bei der Dissociation noch um etwa 364 cal. zu vergrössern wären, gerade verschärfen.

Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, eine Zustandsänderung des Lösungsmittels — seinen von der Konzentration abhängigen Normal- oder Binnendruck — in den Kreis der Betrachtung hereinzuziehen und die thermischen Wirkungen einer Änderung dieser Grösse mit der beobachteten Verdünnungswärme zu vergleichen.

IV. Verdünnuungswärme und Binnendruck.

Bezeichnet man mit ΔK_{N_1} den in Atmosphären angegebenen Betrag, um den der innere Druck einer Lösung von M g Salz in $N_1 \times 18$ g Wasser grösser ist als der Binnendruck K des reinen Lösungsmittels, oder mit $p_1 = \Delta K_{N_1}$ den äusseren Druck, den man auf das Lösungsmittel ausüben müsste, damit seine Eigenschaften (Kompessibilität, Wärmeausdehnung u. s. w.) mit denjenigen der Lösung $(M + N_1 . H_2O)$ zusammenfallen[3]), so muss diese Lösung bei der Verdünnung zu $M + N_2 . H_2O$, wenn ihr Binnendruck gleich $K + \Delta K_{N_2}$ oder $p_2 = \Delta K_{N_2}$ geworden ist, sich so verhalten, als wäre ein auf ihr lastender Überdruck, um einen gewissen Betrag (von p_1 zu p_2) kleiner geworden — und die zugesetzte Menge des Lösungsmittels $\Delta N = N_2 - N_1$, als sei der darauf lastende Atmosphärendruck um den Betrag p_2 vergrössert worden. Es sind also durch den Zusatz von $\Delta N \times 18$ g Wasser, wenn man den Konzentrationsausgleich sich durch Diffusion des gelösten Stoffes herbeigeführt denkt, — abgesehen von den Änderungen, die der gelöste Stoff dabei erfährt — die N_1 Mol Wasser der ursprünglichen Lösung vom Druck $p_1 + 1$ auf $p_2 + 1$ Atmosphären entlastet, die zugesetzten ΔN Mol von einer Atmosphäre auf $p_2 + 1$ zusammengedrückt worden. Oder — wenn man alle Druckwerte um eine Atmosphäre ver-

[1]) Compt. rend. **123**, 240.
[2]) Diese Zeitschr. **24**, 608.
[3]) Tammann, Diese Zeitschr. **11**, 676.

ringert, was auf das Resultat keinen wesentlichen Einfluss hat: $N_1 \cdot H_2O$ nehmen eine Dilatationswärme auf, die der Druckverminderung von p_1 auf p_2 entspricht, und $\Delta N H_2O$ geben eine Kompressionswärme ab, wie bei einer Drucksteigerung von O auf p_2.

Jede dieser Wärmemengen ist gleich dem Produkt aus der der Druckdifferenz entsprechenden adiabatischen Temperaturänderung Δt und der Wärmekapazität C der resultierenden Lösung.

Die Summe beider mit umgekehrtem Vorzeichen genommen ist also die Wärmeabsorption infolge der Druckänderungen bei der Verdünnung: $$Q_{N_1}^{N_2} = -[(\Delta t)_{p_1}^{p_2} \cdot C_{N_1} + (\Delta t)_0^{p_2} C_{\Delta N}].$$

Da am Ende des Diffusionsvorganges in den N_1 Mol Wasser noch $\frac{N_1}{N_2} \cdot Mg$ des Gelösten enthalten sind, in den $\Delta N H_2O$ die übrigen $\frac{\Delta N}{N_2} Mg$ und die spezifische Wärme beiderseits $c = \frac{N_2 H_2O + \Delta_2}{N_2 H_2O + M}$ ist, so sind die Kapazitäten beider Teile:

$$C_N = \left(N_1 H_2O + \frac{N_1}{N_2} M\right).c$$

$$C_{\Delta N} = \left(\Delta N.H_2O + \frac{\Delta N}{N_2} M\right).c;$$

ferner ist: $$(\Delta t)_{p_1}^{p_2} = (\Delta t)_0^{p_2} - (\Delta t)_0^{p_1},$$

wofür wir schreiben wollen $\Delta t_2 - \Delta t_1$, so dass $(\Delta t)_0^{p_2} = \Delta t_2$. Vorausgesetzt ist hierbei, dass die Lösungen sich verhalten, wie das reine Lösungsmittel unter einem äusseren Drucke p, der dem Binnendrucke ΔK gleich ist: gilt dieses für die Ausdehungskoëffizienten, so gilt es auch für die daraus zu berechnenden Kompressionswärmen. Nach Einführung der Werte C und Δt ergiebt sich:

$$Q_{N_1}^{N_2} = \frac{N_2 H_2O + \Delta_2}{N_2} (N_2 \Delta t_2 - N_1 \Delta t_1)$$

oder bei Vernachlässigung der Molekularwärme des Gelösten Δ_2:

$$Q_{N_1}^{N_2} = 18\ (N_2 \Delta t_2 - N_1 \Delta t_1).$$

Blieben die adiabatischen Temperaturänderungen des Wassers bei starker Erhöhung des äusseren Druckes ihm direkt proportional, so hätte, da $p = \Delta K$ eine sehr nahe geradlinige Funktion des Prozentgehaltes — also $\frac{1}{N}$ direkt proportional ist, obiger Ausdruck für $Q_{N_1}^{N_2}$ immer den Wert Null. Für seine Grösse sind nur die höheren Glieder der empirischen Gleichung $\Delta t = f_{(p)}$ $\left(\text{und eventuell von } \Delta K = f\,\frac{1}{N}\right)$ massgebend.

Da nun die adiabatischen Koëffizienten $\frac{\partial t}{\partial p}$ den Ausdehnungskoëffizienten $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$ proportional sind, diese aber nur für Temperaturen in der Nähe des Maximums der Dichte in der bekannten Weise vom Druck abhängen (erst abnehmen und dann grösser werden), bei höheren Temperaturen aber mehr und mehr vom Druck unabhängig werden (Amagat), so nähern sich auch die daraus berechneten Temperaturänderungen $\Delta t = \int_p^0 \frac{\partial t}{\partial p} . dp$ mit steigender Temperatur einem geradlinig-proportionalen Abhängigkeitsverhältnis in Bezug auf p.

Mithin sind die berechneten Zahlen Q um so kleiner und daher um so unsicherer, je höher die Temperatur ist. Um sie mit den beobachteten Verdünnungswärmen zu vergleichen, sind in der nachstehenden Übersicht zusammengestellt:

1. die Molekelzahl des Lösungsmittels N, in dem ein Mol Salz gelöst ist;
2. die Druckwerte ΔK dieser Lösung;
3. die Temperatursteigerungen $(\Delta t)_0^{\Delta K}$, beide nach den Angaben von Tammann[1]);
4. die Produkte $N.\Delta t$, deren Differenzen, mit 18 multipliziert;
5. die berechneten Wärmeeffekte $Q_{N_1}^{N_2}$ ergeben;
6. die Wärmemengen $\Delta\alpha.q$, die bei der Dissociation von $\Delta\alpha$ Mol des gelösten Stoffes im selben oder in einem sehr nahe liegenden Verdünnungsgebiet gebunden werden;
7. die beobachteten Verdünnungswärmen $\Phi_{N_1}^{N_2}$.

Wenn die Abweichungen von den Gasgesetzen nur geringe Wärmedifferenzen bei der arbeitslosen Ausdehnung des gelösten Stoffes veranlassen, müsste sich ergeben: $\Phi_{N_1}^{N_2} = Q_{N_1}^{N_2} + \Delta\alpha q$.

Bei den für 18° geltenden Zahlen ist eine Übereinstimmung zwischen Φ und Q nur in der Grössenordnung und im Vorzeichen vorhanden. Am Chlornatrium, wo die ΔK Werte aus zuverlässigeren Daten abgeleitet sind, tritt die Beziehung zwischen der beobachteten und der hypothetischen Grösse deutlicher hervor. Die Mitberücksichtigung der wegen der Unsicherheit von q nur in roher Annäherung berechneten Dissociationswärmen $\Delta\alpha . q$ würde hier allerdings den Parallelismus ver-

[1]) Δk für $NaCl$ aus dieser Zeitschrift **14**, 167; sonst aus **13**, 178; **18**, 636. Δt aus dieser Zeitschrift **20**, 6; für 18° aus einer Gleichung mit interpoliertem Koëffizienten berechnet: $\Delta t = 0{\cdot}0_2133p + 0{\cdot}0_652p^2 - 0{\cdot}0_{10}58p^3$.

			18°.				0°.			
N	Δk	Δt	$N.\Delta t$	Q	$\Delta\alpha.q$	Φ	Δt	$N.\Delta t$	Q	Φ
					NaCl.					
200	160	0·228	45·6				− 0·029	− 6		
100	330	0·493	49·3	**67**	(− 28[1])	**50** (*Th.*[2])	+ 0·010	+ 1	**126**	**166**
50	640	1·05	52·5	**72**	(− 47)	**96**	+ 0·234	+ 11·7	**216**	**233**
25	1320	2·53	63·3	**180**		**178**	+ 1·16	+ 29	**306**	**296**
										(*Th.*)
					KCl.					
200	130						− 0·027	+ 5·4		
100	260	0·380	38·0				− 0·018	− 1·8	**65**	**97**
50	507			**90**	(− 25)	**230**	+ 0·106	+ 5·3	**126**	**208**
25	970	1·72	43·0				+ 0·625	+ 15·6	**185**	**(316)**
									(*W.*)	**(253)**
					$NaNO_3$.					
200	103	0·143	28·6				− 0·026	− 5·2		
50	(946)	1·673	83·7	**(990)**		**610**	+ 0·597	+ 29·9	**(630)**	**770**
					KNO_3.					
200	186	0·266	53·2				− 0·029	− 5·8		
50	847	1·465	73·3	**363**		**850**	+ 0·47	+ 23·5	**529**	**(1125)**
										(800)
										(*W.*)
					HCl.					(*Th.*)
200	86	0·119	23·8				− 0·02	− 4		+ 11
100	180	0·258	25·8	**(+ 36)**	**(− 33)**	**− 80** (*Th.*)	− 0·03	− 3	**+ 18**	
25	652	1·07	26·8	**(+ 18)**	**(− 255)**	**− 335** (*Th.*)	+ 0·245	+ 6	**+ 160**	**−198**
					HNO_3.					
200	151	0·213	42·6				− 0·028	− 5·6		
100	302	0·445	44·5	**(+ 36)**	**(− 19[3])**	**−29**	− 0·010	− 1·0	**+ 83**	
50	763	1·286	64·3	**(+ 360)**	**(− 180)**	**+15** (*Th.*)	+ 0·297	+ 18·4	**+ 350**	
					H_3PO_4.					
200	145	0·203	40·6							
100	260	0·370	37·0	**− 65**	**− 100**	**− 86** (*Th.*)				
20	990	1·780	35·6	**(− 26)**	**(− 60)**	**− 330**				
					NaOH.					(*Th.*)
200	278	0·408	81·6				− 0·015	− 3		**+200**
100	466	0·725	72·5	**− 164**	**(− 64)**	**+ 60**	+ 0·078	+ 7·8	**+ 195**	**+ 270**
50	854	1·475	73·7	**(+ 20)**	**(− 120)**	**+ 113** (*Th.*)	+ 0·475	+ 23·8	**+ 287**	**+ 300**
30	1253	2·36	70·8	**(− 54)**	**(− 120)**	**+ 100**	+ 1·04	+ 31·2	**+ 133**	
					KHO.					
200	164	0·234	46·8							
100	400	0·611	61·1	**+ 77**	**(− 60)**	**− 3**				
50	723	1·21	60·5	**(− 11)**	**(− 40)**	**− 13** (*Th.*)				
					Rohrzucker.					
200	228	0·315	63·0							
100	408	0·627	62·7	**(− 5)**		**− 47**				
25	1218	2·287	57·2	**− 99**		**− 180**				

[1]) Die eingeklammerten Zahlen sind unzuverlässig.

[2]) *Th.*: Thomsen, Thermochemische Untersuchungen III.
W.: Berechnet nach Winkelmann, Pogg. **149**, 1.

[3]) Die Verdünnungen sind 40 : 80 : 160 statt 50 : 100 : 120.

schlechtern, letzteres gilt noch für KCl, KNO_3 und besonders für $NaOH$, bei dem von einer Übereinstimmung überhaupt gar nicht die Rede sein kann. Anders bei den Säuren (namentlich HCl im Verdünnungsgebiet $N_1 = 25$, $N_2 = 100$). Bei ihnen führen die Binnendrucksänderung bei der Verdünnung meist zu fast gar keinen Wärmeeffekten, weshalb auch Petersen Annäherungen zwischen $\Delta\alpha . q$ und Φ finden konnte. — Nur bei der weniger verdünnten Lösung der Salpetersäure (Φ_{50}^{100}) wäre er auf einen auffallenden Widerspruch gestossen: (berechnet $\Delta\alpha . q = -180$ von $N = 40$ bis $N = 80$, gefunden $\Phi_{40}^{80} = +15$), und gerade in diesem Verdünnungsintervall allein tritt bei den Säuren ein beträchtlicher Wert von Q (> 180) auf, der somit den von Thomsen bemerkten eigentümlichen Vorzeichenwechsel in der Verdünnungswärme erklären würde.

Andererseits sind die Wärmeentwickelungen bei der Verdünnung der Rohrzuckerlösungen (bei 18°) bedeutend grösser als die berechneten (Q), obwohl das zweite Glied im Summenausdruck ($\Delta\alpha . q$) den Wert Null haben muss. Von Evan[1]) sind gerade für diesen Stoff aus den molekularen Gefrierpunktserniedrigungen konzentrierter Lösungen (die grösser als die normalen sind), also aus den Abweichungen von den Gasgesetzen unter Zugrundelegung der van der Waalsschen Formel die Wärmemengen berechnet worden, die der inneren Arbeit bei der Expansion entsprechen würden. Diese Beträge R bleiben gleichfalls hinter den beobachteten zurück, sie sind aber bei den konzentrierteren Lösungen von bedeutender Grösse. Aus der von ihm gegebenen Formel $-R = -0{\cdot}0071 \ln\frac{\omega_1}{\omega_2} + 0{\cdot}6128 \left(\frac{1}{\omega_1} - \frac{1}{\omega_2}\right) + 0{\cdot}0697 \left(\frac{1}{\omega_1^2} - \frac{1}{\omega_2^2}\right)$ berechnete ich für $\omega_1 = \frac{M}{18} \cdot N_2$ und $\omega_2 = \frac{M}{18} \cdot N_1$. $R = -103$ cal. folglich: $Q_{25}^{100} + R = -99 - 103$ und gefunden: $\Phi_{25}^{100} = -180$ und aus der Gleichung für verdünntere Lösungen (ebendaselbst) $R_{100}^{200} = -39$, was mit $Q_{100}^{200} = -5$ dem gefundenen Werte $\Phi_{100}^{200} = -47$ nahe kommt.

In den Fällen, wo $Q_{N_1}^{N_2}$ von geringem Betrage ist, können somit die nach Evan (R) und nach Petersen ($\Delta\alpha \cdot q$) berechneten Glieder ausschlaggebend werden.

Viel übersichtlicher gestalten sich daher die Verhältnisse bei 0°, wo die aus den Binnendrucksänderungen berechneten Zahlen grösser und von den Fehlern in der Berechnung von ΔK und Δt unabhängiger sind. Die Werte $\Delta\alpha \cdot q$ sind neben ihnen um so eher zu vernachlässigen, als die Dissociationswärmen mit steigender Temperatur abnehmen, die

[1]) loc. cit. S. 423.

negativen Werte oder Wärmeentwickelungen also bei 0° kleiner sind als bei 18°. Besonders in höheren Verdünnungsgebieten, wo auch R verschwinden muss, ist eine gewisse Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Grössen nicht in Abrede zu stellen. Auch die Verdünnungswärme der Salzsäure von $N_1 = 25$ zu $N_2 = 100$, $\Phi = -198$, widerspricht dem nicht, denn in diesem Fall ist $\Delta\alpha$ grösser als sonst und q beträchtlicher als bei den Salzen, so dass ihr Produkt mit entgegengesetztem Zeichen grösser als $Q_{25}^{100} = +160$ sein kann (bei 18° ist es $= -255$ cal.) Von $N_1 = 100$ bis $N_2 = 200$ ändert sich der Dissociationskoëffizient α sehr wenig, und Φ ist ebenso wie Q positiv, so dass hier bei 0° ebenso wie bei der Salpetersäure für 18° ein Zeichenwechsel stattfinden muss (Thomsen, loc. cit. I, 83.). Die Verdünnungswärmen der letzteren sind für niedrige Temperaturen nicht bekannt. Nach der Berechnung aus ΔK und Schätzung von $\Delta\alpha$ dürfte die bei 18° beobachtete Anomalie bei 0° im Invervall von $N = 50$ bis $N = 200$ nicht zu finden sein.

Für $+4°$ wäre es statthaft, auch für die totale Verdünnungswärme einer wässerigen Lösungen $\Phi_{N_1}^{\infty}$ einen Ausdruck aus der Gleichung $Q_{N_1}^{N_2}$ abzuleiten. Im allgemeinen würde eine mit der Lösungsmenge $M + N.H_2O$ zusammengebrachte sehr grosse Wassermenge eine sehr geringe Druckänderung ΔK erleiden und ihre Temperatur um ein sehr geringes erhöhen oder erniedrigen, je nachdem der Vorgang sich unter oder über der Temperatur des Dichtemaximums abspielt.

$Q_{N_1}^{N_2} = 18\,(N_2\,\Delta t_2 - N_1\,\Delta t_1)$ wird daher mit $N_2\,\Delta t_2 = \infty.0$ unbestimmt. Bei jener Temperatur selbst ist aber für eine unendlich kleine Drucksteigerung Δt unendlich klein von höherer Ordnung mithin:

$$Q_{N_1}^{\infty} = -18.N_1\Delta t_1 \text{ und dieses} = \Phi_N^{\infty} - \Delta\alpha_N^{\infty}.q,$$

worin $\Delta\alpha_N^{\infty}$ den undissozierten Teil des gelösten Elektrolyten bedeutet. Wegen der Unsicherheit von q musste aber die Prüfung der Theorie auf die obige orientierende Zusammenstellung beschränkt bleiben, als deren Resultat vor der Hand folgender allgemeine Summenausdruck für die Verdünnungswärmen hingestellt werden kann:

$$\Phi_{N_1}^{N_2} = Q_{N_1}^{N_2} + \Delta\alpha.q + R + H,$$

wenn man ausser den bisher berücksichtigten Gliedern noch H, die bei einer etwaigen hydrolytischen Spaltung gebundene Wärme, in Rechnung bringt.

Für die Bedeutung des ersten Summanden spricht mehr noch als die Zusammenstellung der gefundenen und der mit Vernachlässigung der übrigen Glieder berechneten Zahlen, die, wie erwähnt, für Q, wie

für Φ, in gleicher Weisse sich äussernde Beziehung zur Versuchstemperatur die im Folgenden noch von einer anderen Seite betrachtet werden soll.

V. Temperaturkoëffizienten.

Die Lösungs- und Verdünnungswärmen ändern sich mit der Versuchstemperatur in einer Weise, die sehr übersichtlich wird, wenn man, statt der spezifischen Wärmen der Lösungen c, die Differenzen ihrer Wärmekapazitäten und der in ihnen enthaltenen Wassermengen der Rechnung zu Grunde legt (vergl. oben Seite 539).

$(100\,H_2O + \nu.M).c - 100\,H_2O = \delta_\nu.$

$(N\,H_2O + M)\,c - N.H_2O = \Delta_N.$

Wir erhalten dann, sofern Wärmeabsorptionen als positive Grössen angesetzt werden, und wenn K die Molekularwärme des festen Stoffes bedeutet:

$$\frac{\partial\,{}_\nu\Delta_{n_1}}{\partial t} = \partial_{\nu_2} - \partial_{\nu_1} - \nu K \qquad (1)$$

$$\frac{\partial\,\Phi_{N_1}^{N_2}}{\partial t} = \Delta_{N_2} - \Delta_{N_1} \qquad (2)$$

$$\frac{\partial\,\lambda_\nu}{\partial t} = \frac{\partial\,\delta_\nu}{\partial \nu} - K \qquad (3)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial \Delta}{\partial N} \qquad (4)$$

$$\frac{\partial L_N}{\partial t} = \Delta_N - K. \qquad (5)$$

Zur Ableitung dieser Formeln hat man in die allgemeine Gleichung für die Abhängigkeit der Reaktionswärmen von der Temperatur:

$$Q_t = Q_0 - [(\mathfrak{M}' + \mathfrak{M}'')\,C - \mathfrak{M}'C' - \mathfrak{M}''C']\,t,$$

für $\mathfrak{M}$ die in Verbindung tretenden Mengen aus der Definitionsgleichung (1.) bis (6.) (Seite 533) einzuführen, für C die zugehörigen spezifischen Wärmen anzusetzen (Seite 540) und die Vorzeichen der Wärmetönungen im angegebenen Sinne zu verändern. So ist beispielsweise:

$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{\partial Q}{\partial t} = (\mathfrak{M}' + \mathfrak{M}'')\,C - \mathfrak{M}'C' - \mathfrak{M}''C''$, darin ist einzuführen:

$$\mathfrak{M}' = M \quad \mathfrak{M}'' = \frac{\nu.M + 100\,H_2O}{d\nu} \quad \mathfrak{M}' + \mathfrak{M}'' = \frac{(\nu + d\nu)\,\mathrm{M} + 100\,H_2O}{d\nu}$$

$$C' = \frac{K}{M} \quad C'' = \frac{100\,H_2O + \delta_\nu}{100\,H_2O + \nu.M} \quad C' + \frac{100\,H_2O + \delta_\nu + d\delta_\nu}{100\,H_2O + (\nu + \partial\nu)\,M}$$

woraus sich dann (3) ergiebt.

Vorausgesetzt ist hierbei, dass die spezifischen Wärmen, mithin δ und Δ, sich nicht mit der Temperatur ändern. Für die Veränderlichkeit

dieser Grössen bei steigender Konzentration wurde (Seite 539) am Kaliumnitrat ein Beispiel, das für die Mehrzahl der im Wasser löslichen Stoffe typisch ist, angeführt. Danach liesse sich die Molekularwärme Δ ausdrücken durch eine Formel:

$$\Delta = \Delta_0 + A.v + B.v^2 \text{ oder } = \Delta_0 + A\frac{100}{N} + B\left(\frac{100}{N}\right)^2$$

worin $\Delta_0 < 0 \quad A > 0 \quad B \leqq 0$.

Die von Ostwald[1]) zusammengestellten Zahlen von J. Thomsen und Marignac zeigen, dass ersteres, $\Delta_0 < 0$, für die Mehrzahl der wässerigen Lösungen gilt. Ausnahmen bilden nur einige Ammoniaksalze, Nitrate, mehrwertiger Kationen und die organischen Säuren mit ihren Salzen. Das zweite, $A > 0$, scheint immer der Fall zu sein. Diese Koëffizienten sind für die Beziehungen der Wärmephänomene zur Versuchstemperatur massgebend, indem die Gleichungen (2), (3), (5) übergehen in:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \Delta_0 - K + 2Av + 3Bv^2 \tag{6}$$

$$\frac{\partial L}{\partial t} = \Delta_0 - K + Av + Bv^2 \tag{7}$$

$$\frac{\partial \Phi_{v_2}^{v_1}}{\partial t} = -A(v_2 - v_1) - B(v_2^2 - v_1^2) \tag{8}$$

Δ_0, A und B sind zunächst einer Interpolationsformel für eine bestimmte Eigenschaft der Lösung entlehnt. Sie lassen sich jedoch auf Koëffizienten zurückführen, die zum Teil das Lösungsmittel direkt und zum anderen den gelösten Stoff in Beziehung zum Lösungsmittel allgemeiner charakterisieren.

Geht man von den Anschauungen aus, die von Tammann über die spezifische Wärme von Lösungen[2]) entwickelt worden sind, so gilt für die Differenz der Wärmekapazitäten von Lösung und darin enthaltenem Wasser: $\Delta = K_M + 18N.C_p - 18.N$,
wo K_M die Molekularwärme des Gelösten im Gaszustande (bei konstantem Volumen) ist, und C_p die spezifische Wärme des Wassers unter einem äusseren Druck $p = \Delta K$ bedeutet. C_p als Funktion des äusseren Druckes kann (für 18°) dargestellt werden durch[3]):

$$C_p = C_0 - 644.10.^{-7}p + 188.10^{-10}.p^2$$
$$\text{oder } C_p = 1 - a.p + b.p^2.$$

Der Druck ΔK oder p als Funktion des Gehaltes v durch:

$$p = \alpha.v - \beta v^2,$$

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 597.
[2]) Diese Zeitschr. **18**, 625. [3]) loc. cit. S. 632.

weil die Kurven der ΔK, soweit diese Werte bekannt sind, von $v = 0$, $p = 0$ an, nahezu geradlinig oder schwach konkav zur v-Achse ansteigen. Setzt man diesen Wert von p in die Formel für C_p, so folgt schliesslich für die gesuchte scheinbare Molekularwärme:

$$\Delta = (K_M - 1800\,\alpha.a) + 1800\,(ab + a\beta).v - 3600.\alpha\beta.b.v^2$$
$$= \Delta_0 + Av + Bv^2.$$

Daraus erklärt sich — da a, b, α, β als positve Koëffizienten eingeführt wurden, unter denen β sehr klein ist —

1. dass B der Koëffizient des quadratrischen Gliedes ebenfalls klein und negativ ist;
2. dass A immer positiv ist;
3. dass Δ_0 sowohl positiv, als auch negativ sein kann.

Grösser als Null wird es nur, wenn $K_M > 1800.\alpha a$ oder $> 0.116\,\alpha$. Es ist aber α oder $\frac{\Delta K}{v}$ für verdünntere Lösungen ($N = 200$ in der obigen Zusammenstellung) im allgemeinen grösser als 200, also 0·116 α grösser als 20, während K_M nach der Schätzung von Tammann[1]) diesen Wert meist nicht erreicht. Nur für Ammoniak ist ein kleinerer Wert von $\frac{\Delta K}{v}$ bekannt (82 bei $N = 100$). Andererseits wird K_M besonders gross bei zusammengesetzten Radikalen (NH_4, $C_4H_6O_4$ u. s. w.). Wir erhalten also für die Grösse Δ, sowohl was den Anfangswert Δ_0 anbetrifft, als auch in Bezug auf ihre Änderung bei steigender Konzentration, die thatsächlichen am Versuchsmaterial von Thomsen und Marignac und speziell am Kaliumnitrat erörterten Verhältnisse.

Aus den Gleichungen 6, 7, 8 lässt sich daher schliessen:

1. dass die Verdünnungswärmen aller wässerigen Lösungen mit der Temperatur abnehmen. Es folgt dieses also sowohl, wenn man die Verdünnungswärmen direkt auf die den wässerigen Lösungen eigentümlichen Kompressions- und Dilatationswirkungen der Binnendrucksänderungen zurückführt (vergl. Seite 550), als auch auf diesem indirekten Wege, der zunächst die, abgesehen von jeder Theorie, für $\frac{\partial \Phi}{\partial t}$ massgebenden spezifischen Wärmen eingeführt und diese dann mit dem inneren Druckzustande in Beziehung setzt. Voraussetzung bei dem einem war, dass die Änderung der übrigen Glieder im Summenausdruck neben den von $Q_{N_1}^{N_2}$ nur klein sind, — beim anderen, dass Δ im wesentlichen nur von v, nicht aber von t abhängt. Etwaige Ausnahmen würden also auf die gleichzeitige Ungiltigkeit beider Voraussetzungen hinweisen;

[1]) loc. cit. 628, 636 ff. (Qg).

2. dass für die Lösungswärmen eines Stoffes in wechselnden Wassermengen dasselbe gilt: $\frac{\delta L}{\delta t} < 0$, solange nicht die Konzentration v der entstehenden Lösung so gross ist, dass $Av + Bv^2 > K - \Delta_0$, was bei Stoffen mit negativem Anfangswert Δ_0 nicht vorzukommen scheint;

3. dass die Lösungswärmen eines Salzes in seiner eigenen Lösung bei geringen Konzentrationen ebenfalls negative Temperaturkoëffizienten haben: $\frac{\delta \lambda}{\delta t} < 0$. Wird aber:

$$2A + 3Bv^2 > K - \Delta_0,$$

so tritt der Fall ein, dass λ_v bei höherer Temperatur grösser ist, als bei niedriger. Ein Beispiel dafür fand ich beim Chlornatrium, wo ich das Gleiche für Kalium- und Natriumnitrat berechnete. Die Versuchsergebnisse bestätigen dieses, indem die Kurven $\lambda_{18°}$ und $\lambda_{0°}$ jedes der beiden Salze sich schneiden. Einige Salze organischer Säuren zeigen den Einfluss eines derartigen anomalen Verhältnisses von λ_σ auch in ihren Löslichkeitskurven, wie im Folgenden am Baryumbutyrat gezeigt werden soll.

VI. Beziehungen zur Löslichkeit.

(Kaliumchlorat, Baryumbutyrat, Natriumsulfat.)

Bei der Integration der van't Hoff-van Laarschen Löslichkeitsgleichung[1]):

$$\frac{ds}{dt} = \frac{2-\alpha}{2} \cdot \frac{\lambda}{2t^2} \cdot s$$

ist, ausser bei sehr schwer löslichen Körpern, zu berücksichtigen, dass s das Verhältnis der Molekelzahlen bedeutet, während die experimentell bestimmte Löslichkeit durch die Zahl in Grammen in 100 g Wasser oder durch die dem Prozentgehalt m proportionale Anzahl v der in $100\,H_2O$ gelösten g-Mol ausgedrückt wird, und ferner in allen Fällen zu beachten, dass λ sich sehr bedeutend mit der Temperatur ändert, und zwar als Funktion von t und v in der Weise, dass:

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{\delta \lambda}{\delta t} + \frac{\delta \lambda}{\delta v} \cdot \frac{dv}{dt}.$$

Nach dem Vorhergehenden nehmen in der Regel gerade für geringe Konzentrationen, wo die Formel anwendbar ist, $\frac{\delta \lambda}{\delta t}$ wie auch $\frac{\delta \lambda}{\delta v}$ besonders grosse Werte an — und häufig vom gleichen Vorzeichen —

[1]) Diese Zeitschr. 15, 473; 17, 545.

während erst für konzentrierte Lösungen beide Differentialquotienten klein werden und entgegengesetztes Vorzeichen erhalten können. Beispielsweise beim KNO_3, wo die Endpunkte der Kurven für 0 und 18° gleiche Ordinaten haben $\lambda_{\sigma,18^\circ} = \lambda_{\sigma',0^\circ}$, weil die beiden partiellen Änderungen sich zufällig aufheben.

Dagegen erreicht die totale Änderung der „theoretischen" Lösungswärme des wenig löslichen Kaliumchlorats im selben Temperaturintervall einen bedeutenden Betrag, der sich zusammensetzt aus:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = A_0 - k \quad \text{(Die höheren Glieder sind vernachlässigt.)}$$

$$= -36 - 24 = -60, \text{ ferner } \frac{\partial \lambda}{\partial v} = -1625$$

$$\text{und} \quad \frac{dv}{dt} = \frac{18}{M} \cdot \frac{dm}{dt} = 0{\cdot}04$$

folglich:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial v} \cdot \frac{dv}{dt} = -0{\cdot}04 \times 1625 = -65$$

$\frac{d\lambda}{dt}$ ist im ganzen also $= -125$.

λ_σ ändert sich mithin für $\Delta t = 18^\circ$ um: $\Delta\lambda_\sigma = -2250$ cal. oder, da $\lambda_{\sigma,18^\circ} = 9170$, um 25 %, wobei zu bemerken ist, dass die übrigen, in Bezug auf die Lösungswärmen λ_σ untersuchten Salze sich sehr ähnlich verhalten, und dass die partiellen Differentialquotienten selbst Funktionen der Konzentration und der Temperatur sind.

Da auch α von v und t abhängt, so lässt sich die theoretische Löslichkeitsformel nur prüfen, wenn die empirische Funktion so weit genau untersucht ist, dass der Differentialquotient der Löslichkeit nach der Temperatur daraus interpoliert werden kann,

So ist die Löslichkeit des zuletzt besprochenen Salzes nach Blarez[1]): $m = 3{\cdot}2 + 0{\cdot}109t + 0{\cdot}0043t^2$, danach bei 16° $m = 6{\cdot}05$ und $\frac{dm}{dt} = 0{\cdot}247$.

Nun ist, weil:

$$s = \frac{m/A}{m/M + 100/M}, \quad \frac{ds}{dt} = \frac{ds}{dm} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{100\,M/A}{(m + 100\,M/A)^2},$$

so dass die van Laarschen Formel übergeht in:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2-\alpha}{2} \cdot \frac{\lambda_\sigma}{2t^2} \cdot m\,(1 + \frac{A}{100\,M} \cdot m).$$

[1]) Nach Comey, Dictionary of chem. Solub.: Compt. rend. 112, 1213.

Hierin hat das Korrektionsglied den angenäherten Wert 1·015, indem für A zu setzen ist (nach Ramsay) $1{\cdot}64 \times 18 = 29.5$. Ferner wird nach obigen Daten $\lambda \cdot m/2t^2 = 0{\cdot}332$. Endlich der van Laarsche Faktor $\frac{2-\alpha}{2} = 0{\cdot}63$, wobei α nach der Rudolphischen Formel berechnet wurde.

Somit wird der Löslichkeitskoëffizient $\frac{dm}{dt} = 0{\cdot}212$

Oder nach der älteren van't Hoffschen Formel: $= 0{\cdot}192$

$\left(\frac{1}{1+\alpha}\right.$ statt $\left.\frac{2-\alpha}{2}\right)$ während aus der empirischen Formel 0·247

gefunden wurde, nach anderen Angaben aber: 0·23

Auch hier sind also die direkt bestimmten Löslichkeitszahlen noch zu ungenau; von den berechneten scheinen sich ihnen die aus der neueren Formel erhaltenen besser anzuschliessen[1]) Auf die Verwertung der übrigen im experimentellen Teil angeführten λ_σ Grössen wenig löslicher Salze zur Prüfung der van Laarschen Formel musste daher vorläufig verzichtet werden.

Ganz unabhängig vom Grade der Verdünnung und von der Gültigkeit der Gasgesetze bleibt zwischen dem Löslichkeitskoëffizienten und der Lösungswärme im Sättigungspunkt die Beziehung bestehen, dass beide Grössen immer gleiches Vorzeichen haben. Eine allgemeine Regel über die Richtung, in der allein ein Vorzeichenwechsel stattfinden kann (Le Chatelier), lässt sich nicht aufstellen, da ja $\frac{d\lambda}{dt}$, wie gezeigt wurde, auch mit der Temperatur zunehmen kann ($KNO_3, NaNO_3$) und λ_σ beim $NaCl$ thatsächlich von negativen zu positiven Werten übergeht.

Dieses seltenere Verhalten muss überall da vorausgesetzt werden, wo sich in einer Löslichkeitskurve ein Minimum findet, worauf Roozeboom[2]) bereits hingewiesen hat. Unter anderem hat das von Deszathy[3]) untersuchte Baryumbutyrat eine Löslichkeit, die bei 40° am kleinsten ist. Die Versuchsresultate sind vom Autor durch zwei Formeln wiedergegeben — die zugehörigen parabolischen Linien schneiden sich über der Abscisse $t = 40°$. Über den Bodenkörper liegen keine weiteren Angaben vor, als dass ein Präparat von der Zusammensetzung $BaC_8H_{14}O_4 + 2H_2O$ benutzt wurde.

Durch Auflösung desselben Salzes im Kalorimeter und durch Bestimmung mehrerer Verdünnungswärmen, ausgehend von einer fast ge-

[1]) Vergl. H. Goldschmidt, Diese Zeitschr. **25**, 98.

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 63.

[3]) Wiener Sitzungsber. der math.-physik. Klasse **102**, Abt. 2b., 244.

sättigten Lösung, wurden nachstehende, mit Hülfe der Formel (IV) berechnete λ-Werte erhalten.

Vor der Auflösung	Nach der Auflösung	Lösungswärme von 1 Mol	
Prozentgehalt m_1	m_2	λ	(19°)
0	5	— 5780	
5	9·4	— 5220	
5	11·4	— 4880	
9·4	15·6	— 4160	
11·4	18·8	— 4090	
15·6	24·5	— 2910	
24·5	32·2	— 1080	

$$\lambda = -6250 + 168{\cdot}0\,m$$
$$\lambda_s = - \quad (170)$$

Ferner wurden die spezifischen Wärmen der einzelnen Lösungen gemessen, und die Molekularwärme des gelösten im Rahmen der Versuchsfehler konstant $\Delta = +108$ gefunden. Für die Molekularwärme des Salzes in festem Zustande könnte nach der Koppschen Regel ungefähr der Wert $K = 89$ angenommen werden.

Somit ist nach (6): $\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \Delta - K = +19$ cal.

$\frac{\partial \lambda}{\partial m}$ ist nach der Interpolationsformel $= +168$

$\frac{\partial m}{\partial t}$ für eine mittlere Temperatur $= -0{\cdot}015$

also: $\frac{\partial \lambda}{\partial m} \cdot \frac{dm}{dt} = -2{\cdot}5$ cal.

im ganzen: $\frac{d\lambda}{dt} = +16{\cdot}5.$

Danach wird $\lambda_s + \frac{d\lambda_s}{dt} \cdot \Delta t = 0$

$= -70 + 16{\cdot}5\,\Delta t = 0$ für etwa $\Delta t = 10°$

oder bei $t = 30°$. Es findet also ein stetiger Übergang von negativen zu positiven Lösungswärmen λ_s statt, und der beobachtete niedrigste Gehalt der gesättigten Lösung ist daher als ein echtes Minimum in der Löslichkeitskurve anzusehen.

Dieser Schluss kann ganz allgemein gezogen werden: Soweit eine empirische Löslichkeitskurve der Temperaturachse eine konvexe Seite zukehrt, ist sie auch einheitlich — ein Umwandlungspunkt ist in diesem Intervall ausgeschlossen. Ist sie aber nach unten offen, so kann die Kontinuität eine nur scheinbare sein, wenn die Identität des Bodenkörpers für die höheren und niederen Temperaturen nicht erwiesen ist.

Der Beweis davon kann geführt werden auf Grund des Satzes, dass jede Umwandlung, die bei steigender Temperatar eintritt, von einem Wärmeverbrauch begleitet sein muss. Denn dann ist die Lösungswärme λ_0' des bei höheren Temperaturen beständigen Körpers kleiner als die des umgewandelten λ_0. Und zwar ist $\lambda_0 - \lambda_0' = \varrho$, der Hydratations- oder Umwandlungswärme. Da nun die Verdünnungswärmen der Lösungen beider Stoffe (A und A') nur von der Konzentration der Lösungen abhängen, so ist bei der Umwandlungstemperatur t_0, wo beide feste Phasen gleiche Löslichkeit haben ($\sigma = \sigma'$) auch $(\lambda_\sigma - \lambda'_{\sigma'} = \varrho$. Weiter muss aber noch angenommen werden, dass der Temperaturkoëffizient der Löslichkeit auch bei konzentrierten Lösungen ausser von σ, t und α nur noch von der Lösungswärme der festen Phasen abhängt, so dass, da von den genannten Variabelen bei t_0 nur diese letzteren für A und A' verschieden sind, $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_A > \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_{A'}$.

Dieses führt für diskontinuierliche Änderungen von λ zu der Regel von Le Chatelier[1]), der zufolge die Tangente an der Löslichkeitskurve bei steigender Temperatur sich nur im Sinne des Uhrzeigers verschieben kann — die beobachteten Verschiebungen in entgegengesetzter Richtung schliessen also Unstetigkeiten aus.

Der erwähnte Satz kann jedoch direkt aus dem Prinzip von der Unerträglichkeit kondensierter Phasen oder aus der geringeren Dampfspannung und Löslichkeit der stabileren Form abgeleitet werden.

Sind z. B. AB und $A'B'$ die sich schneidenden Löslichkeitskurven zweier Hydrate oder Modifikationen, so kann jedes Gleichgewicht, das einem beliebigen Punkt der einen Kurve entspricht, realisiert werden, solange die andere feste Phase nicht vorhanden ist. Ein Übergang aber von der einen Kurve zur anderen ist nur möglich von grösseren Ordinaten zu kleineren, da der neu auftretende Bodenkörper als der stabilere die kleinere Lösungstension haben muss. Folglich bilden die bei Temperaturänderungen der Reihe nach durchlaufenen Gleichgewichtszustände, wenn die Kontinuität gestört wird, eine nach unten gebrochene Linie.

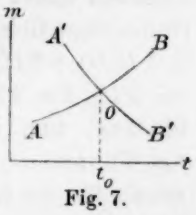


Fig. 7.

Daraus kann dann weiter geschlossen werden, dass mit steigender Temperatur wasserärmere Hydrate auftreten, sofern bei der Hydratation Wärme entwickelt wird.

Das Umgekehrte kann der Fall sein beim $Na_2SO_4 + 7H_2O$. Dieses Salz ist von 0° bis über seinen „Schmelzpunkt" hinaus unbeständiger

[1]) Équilibres chimiques. S. 165. 178. Paris 1888.

als das zehnfach gewässerte Salz. Die Löslichkeitskurven von Loewel[1]) gestatten aber anzunehmen, dass die stärker gekrümmte Kurve des letzteren die des Heptahydrates zweimal schneiden würde, wenn beide genügend weit verfolgt werden könnten, etwa bei $-t_1^0$ und bei t_2^0 (vergl. Fig. 8). Von t_2^0 an wäre das wasserärmere Salz das stabilere, die

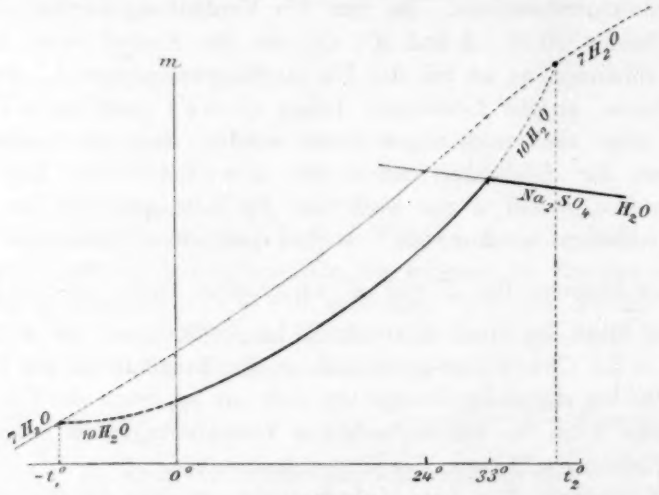


Fig. 8.

Umwadlungswärme, wie die Reihenfolge der Hydrate, wäre die normale; beim anderen Umwandlungspunkt ($-t_1^0$) würde sich bei steigender Temperatur das wasserreichere Hydrat unter Wärmeverbrauch bilden. Zwischen diesen Umwandlungspunkten — und das führt uns in das realisierbare Gebiet zurück — muss die Hydratationswärme ($Na_2SO_4 + 7H_2O) + 3H_2O$ durch Null gehen, während etwa bei 0^0 und bei 22^0, die 3 Mol flüssigen Wassers zu Krystallwasser einmal unter Bindung, zum anderen unter Abgabe von Wärme erstarren. Die von Thomsen[2]) ausgeführten Versuche, nach denen die Hydratationswärme für die letzten $9H_2O$ die gleiche ist, sprechen nicht gegen diese Schlussfolgerung, da bei der teilweisen Entwässerung des stabilen höheren Hydrates das mit 7 Mol Wasser gar nicht entstehen kann, sondern nur eine vollständige Entwässerung (bis zum Monohydrat) eines Bruchteiles der ganzen Menge erreicht wird.

Versuche über die Lösungswärme der höheren Hydrate bei Null Grad müssten diese Schlussfolgerung bestätigen, doch konnten Be-

[1]) Équilibres chimiques. S. 163. Paris 1888.
[2]) Thermochem. Untersuchungen III, 124.

stimmungen im Eiskalorimeter, die auch sonst Material von besonderem Interesse für die Theorie der Verdünnungswärmen geliefert hätten, nicht mehr begonnen werden.

Ein zweimaliges Sich-Schneiden irgend welcher Tensionskurven hylotroper Formen ist wohl mit den sich daraus ergebenden Folgerungen nicht nur für das sal mirabile Glauberi anzunehmen: die verschiedene starke Krümmung der Dampfspannungskurven der Stoffe im flüssigen und im krystallisierten Zustande lässt auch dort ähnliche Verhältnisse bei Unterwühlungen vermuten, mindestens drängt sich die Anschauung auf, dass die Umwandlungswärme den Wert Null durchschreiten könnte ohne dass die beiden Phasen — wie bei der kritischen Temperatur — identisch werden, worauf hier indes nicht näher eingegangen werden kann.

Dorpat, April 1898.

Ueber die Begleiter des Argons.

Von

W. Ramsay und **M. W. Travers** [1]).

Seit einer Reihe von Monaten sind wir beschäftigt gewesen, eine grössere Menge Argon aus atmosphärischer Luft durch Absorption des Sauerstoffs mittels glühenden Kupfers und des Stickstoffs mittels Magnesiums herzustellen. Die bisher gewonnene Menge beträgt rund 18 Liter. Man wird sich erinnern, dass der eine von uns in Gemeinschaft mit Herrn Norman Collie versucht hat, Argon durch Diffusion in einen leichten und einen schweren Bestandteil zu trennen, und wenn sich auch zwischen den leichteren und den schwereren Anteilen ein kleiner Dichteunterschied [2]) ergeben hatte, hielten wir diesen doch für zu gering, als dass der Schluss hätte gewährleistet werden können, dass Argon ein Gemenge ist. Indessen haben unsere Versuche mit Helium gelehrt, welche Schwierigkeiten es macht, kleine Mengen eines schwereren Gases von einer grossen Beimischung eines leichten zu trennen; es erschien daher angemessen, das Argon von neuem unter dem Gesichtspunkt zu untersuchen, ob es wirklich komplex sei.

Inzwischen hat Herr Hampson uns seine Hilfsmittel zur Gewinnung grosser Mengen flüssiger Luft zur Verfügung gestellt, und es war daher leicht, das von uns gewonnene Argon dadurch zu verflüssigen, dass wir es mit flüssiger Luft, die unter vermindertem Drucke siedete, kühlten. Mit Hilfe eines Zweiweghahnes wurde das Argon in einen kleinen von flüssiger Luft umgebenen Kolben geleitet, nachdem es durch Reinigungsmittel gegangen war. Der Zweiweghahn war einerseits mit einem Quecksilbergasometer, andererseits mit einer Töplerpumpe verbunden, mittels deren jeder Teil des Apparats vollkommen leer gemacht werden konnte. Argon schied sich als eine Flüssigkeit ab, gleichzeitig aber wurde beobachtet, dass eine erhebliche Menge eines festen Körpers sich teils an den Wänden der Röhre, teils unterhalb der Flüssigkeits-

[1]) Von den Verfassern aus den Proc. of the Roy. Soc. vom 13./18. Juni 1890 eingesandt.

[2]) Dichte des leichteren Anteils 19·93, des schwereren 20·01.

oberfläche ausschied. Nachdem 13 bis 14 Liter Argon verflüssigt worden waren, wurde der Hahn geschlossen, und die Temperatur wurde zum Zweck der Herstellung des Gleichgewichts zwischen Flüssigkeit und Dampf einige Zeit konstant gehalten. Inzwischen wurden die Verbindungsröhren ausgepumpt, und zwei Fraktionen des Gases von je 50 bis 60 ccm wurden durch Senken des Quecksilbergefässes herausgenommen. Diese Anteile mussten ein vorhandenes leichteres Gas enthalten. Bei einem früheren derartigen Versuche wurde ein kleiner Anteil leichteren Gases abgeschieden und hatte eine Dichte 17·2 ergeben. Nun liess man den Druck der siedenden Luft sich erhöhen, und das Argon wurde in ein besonderes Gasometer abdestilliert. Der weisse feste Körper, der sich an den oberen Teilen des Kolbens abgeschieden hatte, schien nicht schnell zu verdampfen; ebenso verminderte der in der Flüssigkeit abgeschiedene Anteil seine Menge nicht merklich. Als schliesslich fast alle Luft weggekocht war, verdampfte der letzte Anteil der Flüssigkeit langsam, und als die übrige Flüssigkeit sich soweit vermindert hatte, dass sie nur eben den festen Körper bedeckte, wurde der Kolben mit der Töplerpumpe in Verbindung gesetzt, und das Pumpen fortgesetzt, bis alle Flüssigkeit verschwunden war. Nun war nur der feste Körper nachgeblieben, und der Druck im Kolben betrug nur einige Millimeter. Der Kolben wurde nun mit Quecksilbergasometern in Verbindung gesetzt und die Quecksilbergefässe wurden gesenkt. Der feste Körper vergast sich sehr langsam, und wurde in zwei Proben von je 70—80 ccm getrennt. Bevor die zweite Probe entnommen war, hatte sich die flüssige Luft vollständig verflüchtigt, und das Kühlbad war entfernt worden. Als nach etwa einer Minute der Reif, welcher die Röhre bedeckte, mit dem Finger entfernt wurde, erwies sich der feste Körper als im Schmelzen begriffen, während er gleichzeitig in das Gasometer verdampfte.

Die erste Fraktion des Gases wurde mit Sauerstoff vermischt und über Natronlauge „gefunkt“. Nach der Entfernung des Sauerstoffs mit Phosphor wurde es in eine Vakuumröhre gebracht und das Spektrum untersucht. Es war durch eine Anzahl heller roter Linien charakterisiert, von denen eine besonders lichtstark war, und durch eine glänzend gelbe Linie. Grüne und blaue Linien waren zahlreich vorhanden, aber verhältnismässig schwach. Die Wellenlänge der gelben Linie ist von Herrn Baly gemessen worden; sie ergab sich mittels eines Gitterspektrums zweiter Ordnung zu 5849·6. Sie ist somit nicht identisch mit einer Linie von Natrium, Helium oder Krypton, denen sie an Helligkeit nahe steht, denn die Wellenlängen sind folgende:

Na (D_1)	5895·0
Na (D_2)	5889·0
He (D_3)	5875·9
Kr (D_4)	5866·5
Ne (D_5)	5849·6

Die Dichte dieses Gases, welches wir „Neon“ zu nennen vorschlagen, wurde alsdann bestimmt. Ein Kolben von 32·35 ccm Inhalt würde mit dieser Probe von Neon bei einem Drucke von 612·4 mm gefüllt, und bei der Temperatur von 19·92° wog der Inhalt 0.03184 g.

Dichte des Neons 14·67

Diese Zahl nähert sich der, welche wir zu erhalten gehofft hatten. Um das Neon an seine Stelle im periodischen System zu bringen, wäre eine Dichte von 10 oder 11 erforderlich. Nehmen wir an, dass die Dichte des Argons 20 und die des reinen Neons 10 ist, so enthielt die Probe 53·3 % Neon. Wird die Dichte zu 11 angenommen, so sind 59·2 % anwesend. Der Umstand, dass die Dichte von 17·2 auf 14·7 vermindert werden konnte, zeigt, dass erhebliche Wahrscheinlichkeit für eine weitere Verminderung der Dichte durch Fraktionierung vorhanden ist[1]).

Dass dieses Gas neu ist, erscheint genügend bewiesen, nicht nur durch das neue Spektrum und die geringe Dichte, sondern auch durch sein Verhalten in der Vakuumröhre. Im Gegensatz zu Helium, Argon und Krypton wird es durch die rotglühenden Aluminiumelektroden sehr leicht aufgenommen, und das Aussehen der Röhre ändert sich bei der Bethätigung von einem feurigen Rot in ein überaus glänzendes Orange, wie es bei keinem anderen Gase erscheint.

Wir kommen nun zu dem Gase, aus dem weissen festen Körper, welcher nach dem Wegkochen des Argons übrig geblieben war.

In einer Vakuumröhre zeigte es ein sehr verwickeltes Spektrum; mit einem Gitter erhält man einzelne helle Linien, die in nahe gleichem Abstande im Spektrum verteilt sind; die Zwischenräume sind mit schwachen, doch wohldefinierten Linien ausgefüllt. Herr Baly hat die hellen Linien mit dem folgenden Ergebnisse gemessen. Die nächstliegenden Argonlinien sind nach den Messungen von Crookes daneben in Klammern angegeben.

Rot sehr schwach, nicht gemessen		
Erste grüne Bande, erste helle Linie	5632·5	(5651 : 5619)
zweite	5583·0	(5619 : 5567)
dritte	5537·0	(5557 : 5320)

[1]) Am 16. Juni wurde als Dichte des leichtesten Anteils nach der Fraktionierung 13·7 gefunden.

Zweite grüne Bande, erste helle Linie	5163·0	(5165)	
zweite	5126·5	(5165 : 5065)	glänzend
Erste blaue Bande, erste helle Linie	4733·5	(4879)	
zweite	4711·5	(4701)	
Zweite blaue Bande, erste helle Linie	4604·5	(4629 : 4594)	
Dritte blaue Bande (erster Ordnung)	4314·0	(4333 : 4300)	
Vierte blaue Bande (zweiter Ordnung)	4213·5	(4251 : 4201)	
Dritte blaue Bande (erster Ordnung), etwa	3878	(3904 : 3835)	

Die rote Doppellinie des Argons war im Spektrum sehr schwach sichtbar.

Die Dichte dieses Gases wurde mit folgenden Ergebnissen bestimmt. Ein Kolben von 32·35 ccm Inhalt wurde bei einem Drucke von 765·0 mm und einer Temperatur von 17·43° gefüllt; der Inhalt wog 0·05442 g. Die Dichte ist daher 19·87. Eine zweite Bestimmung nach der Behandlung mit dem Funkenstrome gab dasselbe. Diese Dichte ist von der des Argons nicht wesentlich verschieden.

Da wir dachten, dass das Gas vielleicht zweiatomig sein könnte, massen wir das Verhältnis der spezifischen Wärmen:

Wellenlänge in Luft	34·17
im Gase	31·68
Verhältnis für Luft	1·408
das Gas	1·660

Das Gas ist somit einatomig.

Da das Gas vom Argon sich durch sein Spektrum sehr erheblich unterscheidet, muss es als ein elementarer Stoff angesehen werden, und wir schlagen daher vor, es „Metargon“ zu nennen. Es scheint sich zu Argon zu verhalten, wie Nickel und Kobalt, indem es etwa dasselbe Atomgewicht, aber abweichende Eigenschaften besitzt.

Es ist zu bemerken, dass bei der Untersuchung der höher siedenden Anteile des Argons kein Krypton beobachtet worden ist. Dies rührt wahrscheinlich von zwei Ursachen her. Zunächst war, um es zu gewinnen, die Anwendung eines nicht weniger als 60000mal so grossen Volum Luft erforderlich, als die unreine Probe, die wir erhalten hatten, erforderlich gewesen; andererseits ist Krypton bei der Temperatur der siedenden Luft, bei welcher Metargon ein fester Körper ist, wahrscheinlich eine Flüssigkeit und leichter flüchtig. Auch mag erwähnt werden, dass die flüssige Luft, aus welcher das Krypton erhalten wurde, vorher filtriert, und dadurch vom Metargon befreit worden war.

Ein ausführlicher Bericht über die Spektra der Gase wird seinerzeit von Herrn Baly mitgeteilt werden.

Referate.

73. Bemerkungen zu Herrn Ostwalds Referat (diese Zeitschrift **26,** 181. 1898) **meiner Arbeit** (Ann. der Physik und Chemie **62,** 482. 1897) von Mathias Cantor. In dem bezeichneten Referat befinden sich zwei Stellen, welche mich zu den folgenden Bemerkungen veranlassen:

1. Meint Herr Ostwald, dass bei meinem Versuch „ein Drehmoment auf Grund der Thatsache, dass das Chlor vom Kupfer absorbiert wird wegen allgemeiner mechanischer Prinzipien, insbesondere des Satzes von der Erhaltung des Schwerpunktes entstehen muss, ganz unabhängig von allen Vorstellungen über die Konstitution der Gase".

Diese Meinung begründet Herr Ostwald nicht, es könnte indess seine Auffassung die folgende sein:

Aus der Thatsache der Absorption folgt, dass eine bestimmte Masse des Gases sich gegen das Kupfer bewegt, und weil der Schwerpunkt des ganzen Systems unverändert bleiben soll, so müsse das Kupfer eine entgegengesetzte Bewegung annehmen.

Dass diese Auffassung unrichtig ist, dass allein dadurch, dass das Kupfer das Chlor aufsaugt, ersteres noch keineswegs in Bewegung geraten muss, kann der Referent auf das deutlichste ersehen aus einem Beispiel in Machs Mechanik, Seite 269 (Leipzig 1883).

Zur Beurteilung des hier vorliegenden Falles möge die folgende Betrachtung dienen:

Aus der Thatsache der Absorption folgt, dass eine Masse m des Gases, welche zur Zeit t_0 im Raum war zu einer späteren Zeit t sich im Kupfer befindet. Sei ξ_0 die Geschwindigkeit dieser Masse zur Zeit t_0, ξ zur Zeit t und entsprechend M die Masse des Kupfers u_0 und u dessen Geschwindigkeit. Zwischen m und M wirke irgend eine innere Kraft X und auf das Kupfer noch eine äussere Kraft K, im übrigen seien die Massen frei beweglich.

Die Bewegungsgleichung

$$\text{für } m \text{ ist dann: } m(\xi - \xi_0) = \int_{t_0}^{t} X\,dt \tag{1}$$

$$\text{für } M\text{: } (M+m)\,u - Mu_0 = \int_{t_0}^{t} (-X+K)\,dt + m\xi \tag{2}$$

(1) in (2) eingeführt giebt:

$$(M+m)\,u - Mu_0 = m\xi_0 + \int_{t_0}^{t} K\,dt.$$

Soll das Kupfer beständig in Ruhe bleiben, also $u = u_0 = 0$ sein, so muss

$$\int_{t_0}^{t} K\,dt = -m\xi_0$$

oder $K = -\mu\xi_0$, wenn $\mu = \frac{dm}{dt}$ den Massenzuwachs des Kupfers pro Zeiteinheit bezeichnet.

Die von Aussen anzubringende Kraft K, welche das Kupfer in Ruhe erhält ist somit der Geschwindigkeit der Gasmasse im Raum proportional und würde verschwinden, wenn letztere in Ruhe wäre.

Aus der Thatsache der Absorption folgt demnach noch gar kein Drehmoment, nur wenn die absorbierten Teile eine Anfangsgeschwindigkeit haben, kann ein solches entstehen. Weil nun ein Drehmoment thatsächlich beobachtet wird, so müssen die absorbierten Gasteile im Raum die angegebenen grossen Geschwindigkeiten besitzen, was notwendig zu einer Vorstellung über die Konstitution der Gase führt, wie sie die Gastheorie entwickelt. In der letzeren wird die Bewegung der Gasteile angenommen und unter dieser Annahme die pro Zeiteinheit an die Fläche kommende Menge μ berechnet, bei meinem Versuch folgt die Bewegung der Gasteile aus der Thatsache der Absorption und wird die Menge μ direkt beobachtet. Diese Beobachtungen ergeben für die Geschwindigkeit der Gasteile Werte von derselben Grössenordnung, zu welchen auch jene Annahme führt und beweisen damit die Richtigkeit dieser letzteren.

Mein Versuch hat „demnach" allerdings die Bedeutung, dass er die Hypothese der Gastheorie durch das Experiment erweist.

2. Herr Ostwald verwechselt die mittlere Geschwindigkeit der absorbierten mit der mittleren Geschwindigkeit aller Molekel, obgleich schon der Titel meiner Arbeit darauf hinweist, dass es sich nur um die erstere handelt und die gefundene Grösse ausdrücklich (Seite 487) als die Geschwindigkeit des mit Kupfer reagierenden Chlormoleküls bezeichnet wird!

---

74. Photochemische und thermophotochemische Betrachtungen von R. Namias, Gazz. chim. ital. **26**, I, 35—52. 1896. Die vorliegende Arbeit ist als ein dankenswerter Versuch zu begrüssen, moderne physikalisch-chemische Anschauungen für die Photochemie nutzbar zu machen, ein bisher auffallend wenig bebautes Feld, welches für beide Teile noch reichliche Frucht tragen dürfte.

Die Hauptergebnisse seiner Betrachtungen fasst der Autor in folgende Sätze zusammen:

Das Licht kann endo- und exothermische Processe bewirken.

Es kann nur in beschränktem Masse Erscheinungen, die aus einfachen endothermischen Zersetzungen bestehen, herbeiführen.

Mischt man dem lichtempfindlichen Stoff andere Stoffe hinzu, die mit den Zersetzungsprodukten des ersteren exothermisch reagieren, so wird die Lichtreaktion erleichtert (chemische Sensibilisatoren).

Die chemischen Sensibilisatoren müssen mit den Zersetzungsprodukten des lichtempfindlichen Stoffes lichtunempfindliche Produkte geben, sonst wird die ursprüngliche Lichtwirkung verhindert. Eine Ausnahme bildet der Zusatz z. B. von $AgNO_3$ zu Silberhaloid, wobei die Zersetzung des letzteren eine Bildung von weiterem Silberhaloid aus ersterem herbeiführt, eine Erneuerung des ursprünglichen lichtempfindlichen Stoffes, welche die Entstehung intensiverer Zersetzung herbeiführt.

In den exothermischen Prozessen wirkt das Licht nur als Beschleuniger (katalytisch), bei den endothermischen Vorgängen verrichtet es jedoch eine wirkliche Arbeit.

Ein vom Licht eingeleiteter Prozess, der ohne Licht weiter fortschreitet, muss exothermisch sein; die endothermischen hören gleichzeitig mit der Lichtwirkung auf.

Man wird diesen Sätzen erhebliche Einwände entgegenstellen müssen; der gewichtigste dürfte sein, dass für das photochemische Geschehen, wie für alle Vorgänge, nicht die Änderung der Gesamtenergie, d. i. die Wärmetönung, sondern diejenige der freien Energie in Frage kommt, zwei Grössen, die nach anderweitigen Erfahrungen nur in einem oberflächlichen Parallelismus stehen, während über die wirklich massgebende Änderung der freien Energie bei den in Frage stehenden Processen noch wenig an Untersuchungen vorliegt (Bredig, Maandblad voor Natuurwetenschappen Nr. 4, 1894; Eders Jahrbuch 1805, S. 19; ref. diese Zeitschr. **16,** 184. Cohen, diese Zeitschr. **16,** 450. 1895, und besonders Luggin, diese Zeitschr. **23,** 577. 1897.

Auch den Ausführungen, dass das Licht bei exothermischen Prozessen (z. B. Bildung von *HCl* aus *H* und *Cl*) rein katalytisch, ohne eigentliche Arbeitsleistung wirke, kann man nicht beipflichten, denn nach Bunsen und Roscoes photochemischen Untersuchungen wird durch die Herbeiführung der Reaktion Lichtenergie verbraucht (chemische Extinktion).

Speziell zum Verständnis der chemischen Sensibilisation erscheint die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes erheblich wichtiger, als die Kenntnis der Wärmetönungen. *R. Abegg.*

---

75. Neues Verfahren, Platin anzugreifen. Darstellung von Ammonium- und Kaliumbromoplatinat von G. Méker (Compt. rend. **125,** 1029—1032. 1897). Während die einzelnen Salze bei Temperaturen zwischen 250° und 350° geschmolzen Platin nicht angreifen, thut dies ein Gemisch von Ammoniumsulfat und Ammoniumbromid und bildet aus genügend fein verteiltem Platin — aus *Pt*-Mohr zu $^2/_3$ bei 330° — Ammoniumbromoplatinat, welches in Ammonsalzlösungen kaum, in ca. 200 Teilen Wasser jedoch löslich ist. Angaben über Temperaturen fehlen. Durch Verwendung der entsprechenden Kaliumsalze entsteht in schlechterer Ausbeute Kaliumbromoplatinat. Die Chlor- und Jodplatinate sind auf diesem Wege unrationell, resp. gar nicht erhältlich. *R. Abegg.*

---

76. Über Phosphoroxyd von A. Besson (Compt. rend. **125,** 1032—1033. 1897). Durch Einwirkung von PCl_5 auf H_3PO_2 entsteht unter Entbindung von *HCl* zu gleichen Teilen P_2O_5 und P_2O, letzteres ein rötlich-gelber Körper, der sich mit kaltem Wasser nicht zersetzt. Derselbe entsteht auch durch Oxydation von Phosphor in CCl_4-Lösung mittels eines trockenen Luftstroms.

R. Abegg.

---

77. Eigenschaften des Natriumcarbids von C. Matignon (Compt. rend. **125,** 1033—1035. 1897)). Die endothermische Verbindung, deren Bildungswärme (ohne Messungen) zu — 9·8 Cal angegeben wird, ist unexplosiv, zeigt sich gegen organische Körper aktiver als Calciumcarbid, verhält sich im übrigen, wie seine Zusammensetzung annähernd erwarten lässt. *R. Abegg.*

---

78. Über die Neutralisation der Glycerinphosphorsäure durch Alkalien bei Gegenwart von Heliantin *A* und Phenolphtaleïn von H. Imbert und A. Astruc (Compt. rend. **125**, 1039—1040. 1897). Joly (Compt. rend. **124**, 529. 1897) hat konstatiert, dass sich Phosphorsäure gegen Heliantin *A* (= Methylorange) als einbasische, gegen Phenolphtaleïn als zweibasische Säure alkalimetrisch titrieren lässt. Genau das analoge Verhalten konstatieren Verf. für die Glycerinphosphorsäure ($CH_2OH.CHOH.CH_2.PO_4H_2$), die also mit dem Indikator Heliantin *A* den Farbenumschlag bei äquimolekularer Alkalimenge ergiebt. Die Titrationsergebnisse werden durch die Gewichtsanalyse gut bestätigt.

Dies Verhalten lässt darauf schliessen (d. Ref.), dass das erste Wasserstoffatom der Phosphor- und Glycerinphosphorsäure eine höhere Dissociationskonstante besitzt als die abdissociierbaren Wasserstoffatome beider Indikatorsäuren, dass aber das zweite Wasserstoffatom der Phosphorsäuren bereits erheblich schwächer als das des Heliantins ist (welches als Sulfosäure eine verhältnismässig starke Säure ist), so dass das Alkali, welches nach Neutralisation des ersten Phosphorsäurewasserstoffs weiter zugesetzt wird, zunächst an das Heliantin geht (und dessen Ionenfarbe erzeugt): bezor das zweite *H*-Atom der Phosphorsäuren neutralisiert wird, welches im Vergleich zu Phenolphtaleïn jedoch noch übermächtig ist. Die Abstufung der sauren Eigenschaften ergiebt also die Reihenfolge: Phosphorsäure — Heliantin — primäres Phosphat — Phenolphtaleïn. *R Abegg.*

---

79. Neutralisationswärme der Glycerinphosphorsäure von H. Imbert und G. Belugou (Compt. rend. **125**, 1040—1042. 1897). Die Neutralisationswärme des ersten Wasserstoffatoms ergiebt (im Mittel von *KOH* und *NaOH*) 15·4 Cal, die des zweiten 13·8 Cal, die entsprechenden Werte der unsubstituierten Phosphorsäure sind nach Berthelot und Louguinine 14·7 und 11·6 Cal.

Aus diesen Daten einen Beweis für die Ansicht der Verff. abzuleiten, dass das in der Glycerinphosphorsäure esterifizierte Wasserstoffatom der Phosphorsäure prinzipiell von den beiden anderen verschieden sei und eine „alkoholische Funktion" besitze, ist kaum gerechtfertigt. Vielmehr erklärt sich das verschiedene Verhalten der Wasserstoffatome der Phosphorsäure ungezwungen aus der Ostwaldschen Theorie mehrbasischer Säuren (diese Zeitschr. **9**, 553. 1892). *R. Abegg.*

---

80. Zur elektrolytischen Dissociationstheorie in anderen Lösungsmitteln als Wasser. I. Methylalkohol von G. Carrara (Gazz. chim. ital. **26**, I, 119—195, 1896). Auf diese inhaltreiche Arbeit wurde vom Verf. selbst (diese Zeitschr. **21**, 680. 1898) im Hinblick auf eine andere das gleiche Thema behandelte Abhandlung (diese Zeitschr. **21**, 35. 1896) von Zelinsky und Krapiwin hingewiesen. Die in methylalkoholischer Lösung untersuchten Stoffe sind: *NaCl*, *NaOH*, $NaOCH_3$, $NaCH_3COO$, *LiCl*, *KCl*, *KBr*, *KJ*, *KOH*, $KOCH_3$, NH_3, NH_3H_2O, $N(C_2H_5)_3$, $N(C_2H_5)_3H_2O$, $NH(C_3H_7)_2$, $NH(C_3H_7)_2H_2O$, NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J, NH_4Fl, $N(C_2H_5)_4Cl$, $N(C_2H_5)_4Br$, $N(C_2H_5)_4J$, $N(C_2H_5)_4OH$, $N(CH_3)_4J$, $S(CH_3)_3Cl$, $S(CH_3)_3J$, $S(C_2H_5)_3J$, $S(C_2H_5)_3OH$, *HCl*, *HBr*, *HJ*, CCl_3COOH, CH_3COOH, also ein Versuchsmaterial, welches alle in wässerigen Lösungen bezüglich der Leitfähigkeit wichtigen Typen repräsentiert. Die Schlüsse, zu denen die Untersuchung führt, sind folgende:

Methylalkohol steht in seiner dissociierenden Kraft dem Wasser bezüglich der meisten Elektrolyte sehr nahe.

Die Veränderlichkeit der Molekular-Leitfähigkeit methylischer Lösungen mit deren Konzentration ist vollkommen analog dem Verhalten wässriger Lösungen.

Es existiert kein konstantes Verhältnis zwischen den methylischen und wässrigen Leitfähigkeiten. Meist sind die ersteren die kleineren, doch bei manchen Stoffen finden sie sich gleich oder auch grösser, als die letzteren.

Wenn die Grenzwerte als richtig bestimmt gelten, so ist die Ionenwanderungsgeschwindigkeit nicht unabhängig von dem anderen Ion, sondern für ein und dasselbe Ion verschieden bei verschiedenem zweiten Bestandteil der Molekel. Andernfalls müsste der experimentell sich ergebende Grenzwert einem anderem Gleichgewichtszustande als der vollständigen Dissociation entsprechen.

Die Säuren und Basen, welche direkt einen Grenzwert liefern, haben im Vergleich zu ihren wässrigen Lösungen in den methylischen die kleinsten Leitfähigkeiten; hier ist der Zweifel an der Erreichbarkeit völliger Dissociation deshalb am meisten begründet, vielleicht, weil die Ionen des Lösungsmittels oder geringster Wasserspuren (die sich auch chemisch aus dem Alkohol und gelösten Stoff bilden könnten) durch das Vorhandensein gleicher Ionen mit dem Gelösten dessen vollständige Dissociation hindern.

Die durch Siedepunkte (Kerler, Inaug.-Diss. Erlangen, 1894) und elektrisch gemessenen Dissociationsgrade stimmen nicht überein (doch scheinen die Ergebnisse Kerlers, zunehmende Dissociation bei abnehmender Verdünnung, nicht wahrscheinlich).

Das Verdünnungsgesetz gilt bei den methylischen Lösungen annähernd ebenso wie bei wässrigen, nämlich die Ostwaldsche Formel für schwache und mittelstarke Elektrolyte (Säuren und Basen), die Rudolphische oder van't Hoffsche Formel für Salze und sehr starke Säuren (*HCl*).

Die Reihenfolge der Stoffe nach ihrer Leitfähigkeit stimmt für methylische und wässrige Lösungen nicht überein, ein Umstand, welcher die Möglichkeit auszuschliessen scheint, aus irgend welchen physikalischer Konstanten der Lösungsmittel allein die Leitfähigkeit im einen aus der im anderen a priori zu berechnen.

R. Abegg.

---

81. Elektrolytische Dissociation in Beziehung zu Temperaturänderungen. I. Kryoskopische und ebullioskopische Studien über wässrige und methylalkoholische Lösungen einiger Chloride von R. Salvadori (Gazz chim. ital **26**, I, 237—254. 1896). Für methylalkoholische Lösungen fand sich die Siedekonstante (infolge Acetongehalts) zu 9·3 (9·0 bis 9·6) statt der theoretischen 8·7; letztere wurde von anderen (Kerler, Inaug. Diss. Erlangen 1894) auch experimentell gefunden. Die untersuchten Chloride sind die von *Co*, *Ni*, *Mn*, *Cu*, *Hg*. Die aus den gegenseitigen Abweichungen namentlich der Siedepunktszahlen resultierenden Unsicherheiten (Abweichungen von ca. 15% sind häufig) der Bestimmungen rechtfertigen, auch nach eigenem Urteil des Verf., nicht, z. B. die merkwürdige Beobachtung zu diskutieren, dass $CoCl_2$ weiter als vollkommen dissociiert erscheint.

Beim Gefrierpunkt des Wassers erscheint die Dissociation grösser als beim Siedepunkt, was mit den Farbänderungen (und der Dielektricitätskonstante, d. Ref.) in Einklang ist (siehe auch Euler, diese Ztschr. **21**, 257. 1896) In methylischer Lösung ergiebt sich (im Gegensatz zu Kerler, siehe vorstehendes Referat) die Dissociation mit der Verdünnung zunehmend, also wie theoretisch zu erwarten.

R. Abegg.

---

82. Siedepunktserhöhung einiger Salze in ätherischer Lösung von R. Lespieau (Compt. rend. **125**, 1094. 1897). In Äther, der unter 757 mm Druck bei 34·6° siedete, wurden von $HgCl_2$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $SbCl_3$, $UO_2N_2O_6 6H_2O$ die Molekulargewichte bestimmt. Alle Salze ausser dem letzten zeigen ein mit zunehmender Konzentration — statt deren übrigens nur die Siedepunktserhöhung (0·15° bis 1·5°) angegeben wird — zunehmendes Molekulargewicht, was im Sinne einer Association zu komplexen Molekeln zu deuten sein kann. Die für unendliche Verdünnung gültigen Grenzwerte des Molekulargewichts, welche durch lineare Extrapolation gewonnen sind, fällen mit dem Formelgewicht (ohne Dissociation) sehr nahe zusammen. Urannitrat bildet von allem vorhergehenden eine Ausnahme, sein Molekulargewicht ergiebt sich wachsend mit zunehmender Verdünnung und sein Grenzwert ist etwa der Doppelte des Formelgewichts (1044 statt 504). Zur Erklärung dieser merkwürdigen Thatsache weist Verf. darauf hin, dass eine Verbindung $M_\alpha(C_4H_{10}O)_\beta$ als Grenzwert in verdünntester ätherischer Lösung statt des Molekulargewichs M das α-fache ergeben müsse. Dazu müsste man jedoch eine Ätherverbindung mit $(UO_2N_2O_6.6H_2O)_2$ annehmen in, welcher das Krystallwasser sich nicht abspaltet. Ein Analogon für eine solche Annahme scheint bisher noch unbekannt; jedoch hat Kerler (Inaug.-Diss. Erlangen 1894) in methylalkoholischen Lösungen ebenfalls Abnahme des Molekulargewichts mit steigender Konzentration beobachtet, was dagegen Salvadori (s. vorstehendes Ref.) nicht bestätigt fand.

R. Abegg.

---

83. Über das kryoskopische Verhalten und die Zusammensetzung einiger Acetate von schwachen Basen von J. Zoppellari (Gazz. chim. ital. **26**, I, 255—264, 1896). Von Ghira (diese Zeitschr. **12**, 507. 1893) sind in wässrigen und Benzollösungen Acetate schwacher Basen untersucht worden, die namentlich in letzterem Lösungsmittel anomale Werte lieferten. Verf. konstatiert zunächst durch Analyse der festen Salze die normale Zusammensetzung (1 Mol Säure + 1 Mol Base) für die Acetate von Piperidin, Diisoamylamin, Diisobutylamin, Coniin, Dipropylamin, während das feste Phenylhydrazinsalz auf 1 Mol Base 2 Mol Säure enthält. Die gefundenen Molekularerniedrigungen des Benzolgefrierpunkts streben mit wachsender Verdünnung einem Werte zu, der sich für Anilin, Äthylanilin, Diäthylanilin und Phenylhydrazin als Summe der Erniedrigungen der Base (in Form einfacher Molekeln) und der Säure (als Doppelmolekeln berechnet) darstellt. Die anderen Basen zeigen mit wachsender Konzentration steigende Molekularerniedrigungen, also abnehmende Molekulargewichte, deren Grenzwert für unendliche Verdünnung jedoch keiner plausiblen Deutung fähig erscheint, da sie die Bildung von komplexen Molekeln voraussetzen muss. Aus einer Zusammensetzung mit den von Bredig bestimmten Affinitätskonstanten geht hervor, dass die Abweichungen der Acetate vom normalen Molekulargewicht, also die angenommene Association, um so grösser wird, je höher die Affinität der betreffenden Base ist.

R. Abegg.

---

84. Über die hydrolytische Zersetzung des Ferrinitrats und -sulfats von U. Antony und G. Gigli (Gazz. chim. ital. **26**, I, 293—311. 1896). Ihren Untersuchungen über die Hydrolyse des Eisenchlorids (diese Zeitschr. **19**, 131. 1896. ref. aus Gazz. chim. ital. **25**, II, 1. 1895; s. a. Goodwin, diese Zeitschr. **21**, 1. 1896 und Spring, Bull. Ac. Belg. **34**, 255. 1897) haben Verf. entsprechende an

Ferrinitrat und -sulfat angeschlossen, deren Zersetzung wie früher kolorimetrisch mittels der Blaufärbung durch gelbes Blutlaugensalz verfolgt wurde. Die allmählich freiwillig eintretende Gelbfärbung namentlich der sehr verdünnten Lösungen spricht für die Bildung stufenweise basischerer Salze bis zum Eisenoxyd, welches aus Nitrat in kolloider Lösung verbleibt, während das Sulfat es als Niederschlag fallen lässt. Aus den Verdünnungen, bei welchem sämtliches Eisen vom Säurerest getrennt zu fungieren scheint, leiten Verf. die Aciditäten der drei Säuren HCl, HNO_3, H_2SO_4 ab, in guter Übereinstimmung mit den Messungen von J. Thomsen und Ostwald zu 1 : 0·99 : 0·61 statt 1 : 1 : 0·49. *R. Abegg.*

---

85. Der Kompressionskoëffizient der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$; über die specifische Wärme derselben von A. Bartoli (Gazz. chim. ital. **26, I**, 466—474. 1896). In einem Piezometer mit langer Kapillare wurden die durch Druckunterschiede zwischen 0 bis 1 Atmosphäre hervorgebrachten Höhenänderungen der Flüssigkeitsmenisken mit einer Genauigkeit von 1 Mikron mikrometrisch abgelesen; daraus ergab sich für die Kompressibilität bei + 23° folgende Tabelle der Paraffine:

Formel	Siedepunkt	Dichte 0°/0°	Kompressionskoëff.
C_6H_{14}	+ 68°	0·6950	0·0001592
C_7H_{16}	93°	0·7328	0·0001341
C_8H_{18}	117°	0·7463	0·0001214
C_9H_{20}	137°	0·7624	0·0001125
$C_{10}H_{22}$	160°	0·7711	0·0001054
$C_{11}H_{24}$	181°	0·7817	0·0000974
$C_{12}H_{26}$	199°	0·7915	0·0000917
$C_{13}H_{28}$	219°	0·8017	0·0000874
$C_{14}H_{30}$	238°	0·8130	0·0000827
$C_{15}H_{32}$	260°	0·8224	0·0000787
$C_{16}H_{34}$	280°	0·8287	0·0000754

R. Abegg.

---

86. Reaktionsgeschwindigkeit in nichthomogenen Systemen. II. Zersetzung einiger Phosphor- und Schwefelverbindungen mit Wasser von G. Carrara und J. Zoppellari (Gazz. chim. ital. **26, I**, 483—493. 1896). Die Untersuchung der Zersetzung von $SOCl_2$, SO_2Cl_2, $S_2O_5Cl_2$, PCl_3, PBr_3, $POCl_3$, $PSCl_3$, mit Wasser, Reaktionen, deren zeitlicher Verlauf bei genügend niedriger Temperatur sich messen liess, förderten ein auffälliges Resultat. Obwohl der mit dem Wasser reagierende Stoff gegen dieses eine heterogene Phase bildet, so dass seine aktive Masse gegen dasselbe konstant zu setzen und demgemäss die umgewandelte Menge x der Zeit t proportional sein sollte, ist dennoch der Quotient $\frac{x}{t}$ merklich weniger konstant, als der Ausdruck $\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$, der für ein homogenes System der beiden Stoffe (bei viel Wasser und der Anfangsmenge A des zersetzlichen Stoffes) die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit darstellt. Die Versuchsmethode findet sich (s. a. diese Zeitschr. **17**, 557. 1895) beschrieben Gazz. chim. ital. **24, I**, 364. 1894. *G. Abegg.*

---

87. *p*-Bromtoluol und Veratrol als Lösungsmittel in kryoskopischen Untersuchungen von E. Paternò (Gazz. chim. ital. **26**, II, 1—16. 1896). Aus der von Petterson und Widman bestimmten Schmelzwärme 20·15 cal beim Schmelzpunkt 16·53° berechnet sich die Molekularerniedrigung des *p*-Bromtoluols zu 82·2° für 1 Mol gelöst in 100 g. Das verwendete Produkt schmolz bei 26·88° (nicht 16·53°). Das Mittel der gefundenen Molekularerniedrigungen ergiebt 82·10°. In Betreff seiner dissociierenden Kraft verhält sich *p*-Bromtoluol analog dem Benzol, Äthylenbromid und Nitrobenzol, d. h. die Säuren, Phenole, Alkohole ergeben zu kleine Molekulargewichte, die mit wachsender Konzentration stark abnehmen.

Für Veratrol $C_6H_4(OCH_3)_2$ (ortho), Schmelzpunkt 22·5°, ergiebt sich als Mittelwert der Molekularerniedrigung 64°. Säuren und, in grösseren Konzentrationen, Alkohole weichen stark im Sinne von Polymerisation ab, im übrigen verhalten sich fast alle Stoffe gleichmässig normal, was auf eine grössere dissociierende Kraft als die der Kohlenwasserstoffe deutet. Verfasser stellt es dem von Eykman (diese Zeitschr. **4**, 504. 1889) untersuchten Benzophenon an die Seite.

R. Abegg.

---

88. Beitrag zum Studium des elektrischen Widerstandes der Lösungen als Funktion des Druckes und der Temperatur. I. Abhandlung von S. Lussana (Nuov. Cim. (4) **5**, 357—385; 441—459. 1897). Das Versuchsmaterial der Untersuchung besteht aus wässrigen Lösungen von $BaCl_2$, KCl, NH_4Cl, $NaCl$, $ZnCl_2$ und HCl, deren Konzentrationen zwischen 0·05- und 1-norm. liegen. Es wurde die Temperaturvariation der Leitfähigkeit zwischen $+5°$ und $+60°$, und die Druckvariation zwischen 1 und 1000 Atmosphären bestimmt. Die Druckangaben des Manometers der Cailletetschen Pumpe wurden nicht kontrolliert. Die Leitfähigkeit wurde mit Wechselströmen gemessen; als Messinstrument diente jedoch nicht ein Telephon in der Brückenanordnung, sondern ein Mascartsches Elektrometer, welches mittels Kommutators die Potentialdifferenzen bald an den Enden eines Rheostatenwiderstandes, bald an denen des Elektrolyts anzeigte, die durch Variation des ersteren nahezu gleich gemacht wurden. Der Wechselstrom des Induktoriums war durch diese beiden Widerstände und die Erde geschlossen. Die Messungen stimmen, soweit Vergleichsmaterial vorhanden, mit denen anderer Forscher befriedigend überein (Kohlrausch, Long, Fink, Fanjung).

Die Temperaturkoëffizienten zeigen auch bei anderen als den von Kohlrausch untersuchten Temperaturen (um 18°) die Tendenz, mit zunehmender Verdünnung einen grössten Grenzwert zu erreichen. Dieser Grenzwert nimmt mit steigender Temperatur erheblich ab; der für 18° bis 26° gefundene Temperaturkoëffizient ist nahe übereinstimmend für die verschiedenen Elektrolyte und mit Kohlrausch 0·021 bis 0·024 (für HCl 0·015), bei 50° bis 60° dagegen nur 0·012 bis 0·015 (für HCl 0·0085). Die Temperaturvariation des elektrolytischen Widerstandes scheint keine kontinuierliche zu sein, sondern bei etwa 30° unvermittelt aus einer langsamen in eine rapide überzugehen, was mit analogen Beobachtungen über die innere Reibung des Wassers von Rosencranz (O. E. Meyer, Wied. Ann. **2**, 387. 1877) in Parallele gestellt wird.

Der Widerstand der Lösungen fand sich bei allen Temperaturen durch wachsenden Druck abnehmend (s. Fanjung, diese Zeitschr. **14**, 673. 1894), jedoch um so weniger, je höher die Temperatur, so dass eine „Inversionstemperatur" zu existieren scheint, bei welcher der Druck keinen Einfluss auf die

Leitfähigkeit besitzt. Für eine 0·085-norm. $NaCl$-Lösung wurde diese Temperatur bei ca. $+60°$ nahezu erreicht. Die Thatsache steht in bemerkenswerter Übereinstimmung mit Folgerungen von Tammann (diese Zeitschr. **17**, 729. 1895). Die Leitfähigkeit ändert sich bei konstanter Temperatur nicht proportional dem Druck, sondern langsamer, es scheint ein „Inversions"-Druck zu existieren, bei welchem die Differenz der Leitfähigkeiten gegen die bei Atmosphärendruck eine maximale wird; diese Differenz scheint wieder abnehmen zu können, so dass bei einem sehr hohen „neutralen" Druck die Leitfähigkeit gleich der unter gewöhnlichem Druck werden würde, was allerdings eine sehr weite Extrapolation bedeutet. Für 0·035-norm. $BaCl_2$-Lösung wurde der Inversionsdruck bei ca 880 Atm. gefunden und bei 1000 Atm. bereits eine Annäherung an die normale Leitfähigkeit konstatiert.

Der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit ist vom Druck nahezu unabhängig, es finden sich geringe Differenzen nach beiden Seiten, für die der vom Verf. angegebene Zusammenhang mit der Konzentration zweifelhaft erscheint.

Der Schluss, dass durch Druck nicht nur die innere Reibung verringert, sondern auch der Dissociationsgrad erhöht wird, steht in bestem Einklang mit den Befunden von Fanjung (l. c.).

Aus den umfangreichen Tabellen der Arbeit seien folgende Zahlen zusammengestellt, bei denen δ die relative Abnahme des Widerstandes r pro Atmosphäre beim Druck P, also $\delta = \frac{\Delta r}{r \cdot P}$ bedeutet, m die Konzentration in Mol pro Liter Lösung:

	m	$10^5 \cdot \delta$ 10°	$10^5 \cdot \delta$ 60°	P in Atm.
HCl	0·051	14·7	8·9	150
		11·9	6·6	1000
$NaCl$	0·17	17·4	2·3	150
		8·3	2·3	1000
$NaCl$	0·085	14·2	0·63	150
		9·3	0·51	1000
KCl	0·27	10·6	4·6	150
		8·9	4·6	1000
KCl	0·13	10·3	5·2	150
		8·0	3·3	1000
NH_4Cl	0·37	22·6	7·0	150
		9·0	4·6	1000
NH_4Cl	0·093	14·4	4·5	150
		9·7	3·9	1000
$ZnCl_2$	1·09	40·8	13·5	150
		23·5	13·2	1000
$ZnCl_2$	0·069	11·5	7·1	150
		8·0	7·1	1000
$BaCl_2$	0·14	22·0	4·4	150
		11·7	4·0	1000

R. Abegg.

Studien über Dampfspannkraftmessungen. II[1]).

Von

Georg W. A. Kahlbaum.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Die Resultate meiner Studien über Dampfspannkraftmessungen, die ich mit einer Reihe von Schülern, Dr. C. G. v. Wirkner, Dr. C. Wichrowski, Dr. Th. Tesse, Dr. E. Toennies und Dr. K. Arndt, in gemeinsamer mehrjähriger Arbeit gezeitigt habe, sind in den folgenden Blättern im Auszuge mitgeteilt. Ausführlich berichtet ist über die Arbeiten teils in der 2. Abteilung 1. und 2. Hälfte meiner „Studien"[2]) teils in vier Basler-Dissertationen der Herren v. Wirkner[3]), Tesse[4]), Toennies[5]) und Arndt[6]) und muss in betreff aller Einzelheiten auf diese Schriften verwiesen werden.

Des mehrfachen sind die von mir angewandten Beobachtungs- wie Interpolationsmethoden bemängelt worden; wenn das auch nicht immer von kompetenter Seite (C. G. Schmidt, U. Dühring[7]) geschah, so sei doch zunächst zu einer Prüfung derselben geschritten.

---

[1]) 1. Abteilung vergl. Diese Zeitschr. **13**, 14 (1894).

[2]) Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen, Studien und Vorarbeiten von Georg W. A. Kahlbaum (Leipzig, Barth 1885); Studien über Dampfspannkraftmessungen von Georg W. A. Kahlbaum (1. Abteilung: Basel, Schwabe 1893; 2. Abteilung, 1. Hälfte: Basel, Schwabe 1897; 2. Abteil., 2. Hälfte: unter der Presse).

[3]) Studien über Dampfspannkraftmessungen am Benzol, an Derivaten des Benzols und am Äthylalkohol von C. G. Wirkner von Torda (Basel 1894).

[4]) Dampfspannkraftmessungen an Abkömmlingen des Benzols und über die Bedeutung solcher Messungen für die Lehre von den Siedepunktsregelmässigkeiten von Th. Tesse (Basel 1896).

[5]) Studien über Dampfspannkraftmessungen am Toluol und an Derivaten des Toluols mit besonderer Berücksichtigung stellungsisomerer Verbindungen von Emil Toennies (Basel 1896).

[6]) Tension und Molekulardispersion organischer Verbindungen von Kurt Arndt (Basel 1897).

[7]) Vergl. Kahlbaum: Werden mit der dynamischen Methode die normalen Siedepunkte oder abnorme Kochpunkte überhitzter Flüssigkeit gemessen. Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1675 (1895).

1. Versuch ausgeführt in Gemeinschaft mit P. Schroeter und C. G. v. Wirkner.

Es soll nachgewiesen werden, dass das durch Vorlage und Kühler von dem Kochkolben getrennte, messende Barometer auch wirklich den Druck, unter dem die Flüssigkeit kocht, angiebt, und dass nicht etwa der im Augenblick des Kochens sich entwickelnde Dampf auf die siedende Flüssigkeit einen Druck ausübt, der von dem immerhin einigermassen entfernten Barometer nicht mit angegeben wird. Zu dem Zweck wurde der unten abgebildete Apparat konstruiert, der sich an einen früher von mir verwendeten[1]), seinem Aufbau nach, anschliesst.

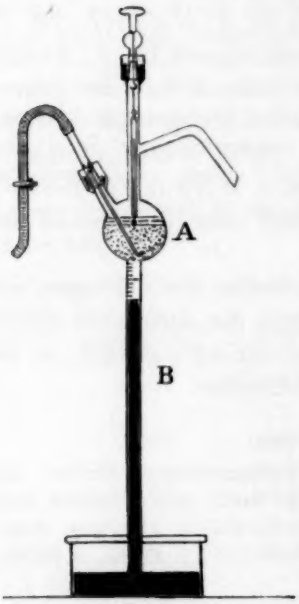


Fig. 1.

Der Apparat entspricht vollständig dem für die Destillation bei vermindertem Drucke gebrauchten, jedoch mit dem Unterschied, dass der Kolben *A* auf ein Barometer *B*, das unter Quecksilber tauchte, aufgeschmolzen ist. Um ein Herabfallen der als Siedeerleichterer verwendeten Granaten zu verhindern, wurde auf die Anschmelzstelle ein durchlöchertes Platinblech aufgelegt, alsdann die Granaten eingefüllt, die Kapillare auf dem Schliff festgedrückt, und der Gummischlauch geschlossen, nachdem vorher schon das Thermometer eingehängt war. Nun wurde der Apparat soweit wie möglich evakuiert, und sodann die Klemme, die den Gummischlauch der Kapillare verschloss, und dessen freies Ende ein Glasrohr, das in die, für den Versuch gewählte Isokapronsäure tauchte, trug, ein wenig geöffnet, so dass die Säure langsam durch die Kapillare in den Apparat trat. Eine dadurch verursachte etwaige Verunreinigung der Säure kam in diesem Falle nicht in Betracht, da es sich ja allein um einen Versuch über die Konstanz des Druckes während des Siedens handelte, nicht aber um die Festlegung definitiver Werte der Siedekurve. War der Apparat gefüllt, so wurde mittels Fernrohr und Fadenkreuz auf die Kuppe des Quecksilbers im Barometer *B* eingestellt, und, während zwei Beobachter ganz in der

[1]) Vergl. Kahlbaum, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 944 (1886), und Derselbe, Verhandlungen der Naturforscher-Gesellschaft Basel **8**, 390 (1886—1890).

gleichen Weise wie sonst die Bestimmungen vornahmen, beobachtete ein dritter das Verhalten der Kuppe beim Sieden. In dieser Weise ausgeführte Kochpunktsbestimmungen, innerhalb der Druckgrenzen 0·9 und 1·4 mm, zeigten, dass die Kuppe des Barometers absolut ruhig stand und keinerlei Schwanken beobachtet werden konnte, so dass damit nachgewiesen ist, dass die Dampfentwickelung beim Kochen im Apparat keinerlei erhöhten oder auch nur schwankenden Druck erzeugt.

Es wurden z. B. abgelesen:

T.	Bo.	Bu.	B.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. o. u. red.	Druck[1]
25·0	753	10·8	Konstant	66·80	743·7	23·0°	740·9	739·9	1·0 mm

d. h. es wurde der Siedepunkt der Isokapronsäure in dem Apparat unter 1 mm zu 66·8° gefunden.

Früher war in Gemeinschaft mit Schroeter[2]) für den gleichen Druck 66·5° an der Kurve abgelesen.

2. Versuch ausgeführt in Gemeinschaft mit Emil Toennies.

Zunächst mag daran erinnert werden, dass ich in zwei verschiedenen Apparaten messe: 1. indem ich direkt überdestilliere und nach jeder Bestimmung unterbreche, das geschieht in dem, dem eben besprochenen Apparat ganz ähnlichen im allgemeinen innerhalb der Druckgrenzen 1 bis etwa 25 mm; 2. indem ich am Rückflusskühler beständig kochen lasse, das geschieht meist von etwa 12 mm Druck an aufwärts. Die grosse Flüchtigkeit bei sehr niederen Drucken gebietet diese Trennung; mit derselben wird jedoch erreicht, dass von etwa 12 mm bis 25 mm Druck die Siedekurven in zwei verschiedenen Apparaten bestimmt werden, wodurch sich die stets benutzte Gelegenheit bietet, diese beiden Kurvenstücke auf ihre Übereinstimmung hin zu prüfen; fallen beide zusammen, so ist der Beweis der Berechtigung meiner, d. h. der dynamischen, Methode einwandfrei erbracht.

In Gemeinschaft mit Herrn E. Toennies habe ich die Siedekurve des Toluols bestimmt; die hohe Tension schon bei niederen Temperaturen einerseits, die hohen sommerlichen Lufttemperaturen andererseits, verboten in diesem Falle, die Beobachtungen unter 30 mm Druck auszudehnen; es wurde somit die Übereinstimmung beider Kurven bei höheren Drucken geprüft. Zunächst wurde die Siedekurve aus 81 Einzeldestillationen innerhalb der Druckgrenzen von etwa 30 bis 75 mm

[1]) Über die Bedeutung der Kolonnenüberschriften vergl. die bezüglichen Erklärungen in den gemeldeten Schriften.

[2]) Vergl. Diese Zeitschr. a. a. O. S. 49.

bestimmt und die Beobachtungen graphisch interpoliert, wobei, wie üblich, 1 cm der Ordinaten 1° und 1 cm der Abscissen 1 mm Druck entsprach. Aus der Kurve wurden die folgenden Zahlen abgelesen.

Tabelle 1.

Dampfspannkraft des Toluols.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm		mm		mm		mm		mm	
30	25·8°	37	30·0°	44	33·5°	51	36·7°	58	39·5
31	26·4	38	30·5	45	34·0	52	37·1	59	39·9
32	27·1	39	31·1	46	34·5	53	37·5	60	40·3
33	27·7	40	31·6	47	34·9	54	37·9	75	45·2
34	28·3	41	32·1	48	35·4	55	38·3	100	51·8
35	28·8	42	32·6	49	35·8	56	38·7		
36	29·4	43	33·1	50	36·3	57	39·1		

Im zweiten Apparat, also beständig am Rückflusskühler kochend, führte Herr Toennies allein, innerhalb der gleichen Druckgrenzen eine zweite Bestimmungsreihe aus. Diese direkten Beobachtungen habe ich in die erstkonstruierte Kurve eingetragen und die den beobachteten Drucken entsprechenden Temperaturen aus der Kurve abgelesen, wobei der gewählte grosse Massstab noch 0·01° zu schätzen gestattete. Das Resultat bringt Tabelle 2. Ausdrücklich will ich jedoch bemerken, dass ich nicht etwa ausgesuchte, sondern sämtliche, von Herrn Toennies im zweiten Apparat gemachten Beobachtungen mitteile.

Tabelle 2.

Druck	Beobachtet	Abgelesen	Differenz	Druck	Beobachtet	Abgelesen	Differenz
mm				mm			
32·8	27·5°	27·54°	+ 0·04	48·6	35·8	35·62°	— 0·18
33·3	28·0	27·88	— 0·12	49·3	36·0	35·95	— 0·05
35·0	28·9	28·85	— 0·05	50·5	36·4	36·48	+ 0·08
35·6	29·3	29·20	— 0·10	51·6	36·9	36·95	+ 0·05
36·7	30·0	29·81	— 0·19	53·0	37·7	37·54	— 0·16
28·1	30·6	30·58	— 0·02	57·1	39·1	39·16	+ 0·06
39·0	31·1	31·08	— 0·02	60·3	40·4	40·37	— 0·03
40·1	31·7	31·64	— 0·06	63·9	41·6	41·62	+ 0·02
41·3	32·3	32·24	— 0·06	67·9	43·0	42·98	— 0·02
43·6	33·4	33·38	— 0·02	72·2	44·4	44·36	— 0·04
44·9	33·9	33·97	+ 0·07	76·0	45·5	45·54	+ 0·04
48·0	35·5	35·38	— 0·12	76·5	45·6	45·69	+ 0·09

Die in den beiden prinzipiell verschiedenen Apparaten gewonnenen Zahlen stimmen, wie man sieht, ausserordentlich gut, ja, da nur bis auf 0·1° genau beobachtet wird, und die mittlere Differenz 0·07° beträgt, stimmen die Zahlen vollkommen überein. Dieses vollkommene Über-

einstimmen ist Beweis für die Exaktheit meiner Beobachtungsmethoden und Beleg dafür, dass mittels dieser Siedemethode thatsächlich die normalen Siedepunkte, nicht aber, wie C. G. Schmidt verkündet[1]), „abnorme Kochpunkte willkürlich überhitzter Flüssigkeiten" gemessen werden; denn niemand wird doch im Ernst behaupten wollen, dass Fehler, wie sie den Temperaturmessungen „willkürlich überhitzten Flüssigkeiten" anhaften, sich in zwei prinzipiell verschiedenen Apparaten bis auf hundertstel Grade genau wiederholen.

Zu den oben gegebenen Zahlen sei jedoch ausdrücklich bemerkt, dass ich keineswegs behaupten will, all die Tausende, und es sind deren Tausende, von mir veröffentlichten Zahlen könnten auf den gleichen Grad von Exaktheit Anspruch erheben. Die Vielzahl der Einzelablesungen und Reduktionen für jede Siedepunktsbestimmung verbietet das an sich, und ebenso, neben dem rein persönlichen Moment der Veranlagung des Beobachters, der nicht immer gleiche Reinheitsgrad der untersuchten Substanzen. Vor allem aber widerspricht einer solchen Möglichkeit die Natur der Siedekurve selbst, ganz abgesehen davon, welcher Bestimmungsmethode man sich bedient. Der Einfluss gleicher Druckschwankungen auf die Siedetemperatur ist bei den verschiedenen Drucken ein so ausserordentlich verschiedener, dass, für alle Teile der Siedekurve den gleichen Grad von Exaktheit beanspruchen wollen, wie er, die Zahlen beweisen es, für mittlere Drucke erreicht wird und erreicht werden kann, ein geradezu unverständiges Verlangen ist.

Die Tension des Wasserdampfes z. B. beträgt bei $-19^0 = 1{\cdot}029$ mm; um die Tension um rund 1 mm zu steigern, muss die Temperatur um 8^0 erhöht werden; bei 11^0 ist die Tension auf $1{\cdot}988$ mm gewachsen; bei 99^0 beträgt dieselbe 733 mm; bei 100^0 760 mm. Die Steigerung um 1^0 erhöht also in diesem Falle die Tension um 27 mm.

Bei solchen Unterschieden kann natürlich von einer überall gleichartigen Exaktheit nicht die Rede sein.

Die Beweiskraft aber zu Gunsten meiner Methoden, die in der vollkommenen Übereinstimmung der oben gegebenen Zahlen liegt, wird durch etwaige Mängel einzelner anderer Bestimmungen in keiner Weise herabgemindert.

Auch die von mir gewählte Methode, graphisch zu interpolieren, ist bekritelt worden. Herr U. Dühring meint: „dass dieselbe, im Gegensatz zur analytischen Methode, nicht einmal fehlerausgleichend sei"[2]). Diese Behauptung lässt sich offenbar nur daraus erklären, dass

[1]) Beiblätter zu den Ann. d. Physik **19**, 321 (1895).

[2]) Dühring, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3030 (1894).

Herr Dühring die Methode überhaupt nicht kennt. Die Berechtigung und Exaktheit meiner graphischen Interpolationsmethode mögen die folgenden Versuche erweisen.

3. Versuche ausgeführt mit C. G. v. Wirkner und E. Toennies.

Bei der Konstruktion der Siedekurve des Benzylalkohols erschien uns dieselbe einigermassen unsicher und gezwungen, es wurde beschlossen, nach der ersten Bestimmungsreihe noch eine zweite für den ganzen Verlauf der Siedekurve unabhängig auszuführen; das geschah etwa drei Monate später. Es wurden für die Konstruktion der ersten Kurve (Benzylalkohol I) 153 beobachtete Siedepunkte innerhalb des Druckintervalls 0·1—733·5 mm, für die zweite (Benzylalkohol II) 145 Punkte zwischen 0·1—741·4 mm benutzt. Wenn die beiden, unabhängig aus verschiedenen Beobachtungen konstruierten Kurven übereinstimmen, so ist damit der einwandfreie Beweis erbracht, dass die graphische Methode ebenso wie die mathematische „fehlerausgleichend" und, neben der mathematischen, auch vollberechtigt ist. Die Resultate des Vergleiches mögen in Tabelle 3 folgen. Sehen wir von den allertiefsten Drucken bis 3 mm ab, bei welchen ja stets die Bestimmungen unsicher werden müssen, so zeigen die beiden Kurven eine vorzügliche Übereinstimmung, die mittlere Differenz beträgt nicht einmal 0·1°. Auch die Differenzen mit 1·1°, z. B. bei 1 mm Druck, sind so geringe, da von 1—0·5 mm der Siedepunkt für jeden 0·1 mm fast um 1° fällt, dass sie durchaus innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegen.

Für höhere Drucke verschwinden die Differenzen so gut wie vollständig. Dieses ausserordentlich gute Übereinstimmen ist uns, da es sich völlig ungesucht darthat, wiederum ein durchschlagender Beweis für den Wert unserer Interpolationsmethoden. Gerade aus der Übereinstimmung dieser beiden Kurven ist ersichtlich, dass die Beobachtungen den Zeichnenden zwingen, wider seinen eigenen Willen der Kurve eine Richtung zu geben, die ihm, wie ich das oben ausdrückte, unsicher erscheint. Die Ausführung der Kurve ist also in diesem Falle einzig von den Beobachtungen abhängig, während bei der mathematischen Methode die Bewegung allein von der gewählten Formel abhängt. Dass zwei Beobachtungsreihen genau die gleiche Kurve zeitigten, ist aber dazu noch ein weiterer Beweis für die Genauigkeit auch der gewählten Beobachtungsmethode, und somit darf thatsächlich das ausserordentlich gute Übereinstimmen beider Kurven ein „durchschlagender Beweis zu Gunsten meiner Methoden" genannt werden.

In dem soeben besprochenen Falle wurde aus zwei verschiedenen

Tabelle 3.

Benzylalkohol I und II.

Druck	I. Beobachtung. Temperatur	II. Beobachtung. Temperatur	Differenz	Druck	I. Beobachtung. Temperatur	II. Beobachtung. Temperatur	Differenz
mm				mm			
1	62·0°	60·9°	−1·1	37	117·8°	117·9°	+0·1
2	68·5	67·8	−0·7	38	118·4	118·5	+0·1
3	73·2	72·9	−0·3	39	119·0	119·1	+0·1
4	77·3	77·2	−0·1	40	119·6	119·6	0·0
5	80·9	80·0	−0·1	41	120·1	120·2	+0·1
6	84·0	83·9	−0·1	42	120·6	120·7	+0·1
7	86·8	86·5	−0·2	43	121·2	121·2	0·0
8	89·2	88·8	−0·4	44	121·7	121·7	0·0
9	91·2	90·7	−0·3	45	122·2	122·2	0·0
10	93·0	92·6	−0·4	46	122·6	122·6	0·0
11	94·6	94·2	−0·4	47	123·1	123·1	0·0
12	96·1	95·8	−0·3	48	123·5	123·5	0·0
13	97·5	97·3	−0·2	49	123·9	123·9	0·0
14	98·8	98·7	−0·1	50	124·4	124·4	0·0
15	100·0	99·9	−0·1	51	124·8	124·8	0·0
16	101·2	101·1	−0·1	52	125·2	125·2	0·0
17	102·3	102·2	−0·1	53	125·6	125·6	0·0
18	103·5	103·3	−0·2	54	126·0	126·0	0·0
19	104·5	104·3	−0·2	55	126·4	126·4	0·0
20	105·5	105·3	−0·2	75	133·9	133·9	0·0
21	106·4	106·3	−0·1	100	141·2	141·3	+0·1
22	107·3	107·2	−0·1	150	152·2	152·1	−0·1
23	108·1	108·1	−0·0	200	160·7	160·8	+0·1
24	109·0	108·9	−0·1	250	167·2	167·1	−0·1
25	109·7	109·7	−0·0	300	172·7	172·6	−0·1
26	110·5	110·5	−0·0	350	177·6	177·7	+0·1
27	111·2	111·3	−0·1	400	182·0	182·0	0·0
28	112·0	112·0	0·0	450	185·7	185·7	0·0
29	112·7	112·7	0·0	500	189·0	189·0	0·0
30	113·4	113·4	0·0	550	192·4	192·6	+0·2
31	114·6	114·1	+0·1	600	195·6	195·6	0·0
32	114·7	114·8	+0·1	650	199·1	198·9	−0·2
33	115·3	115·4	+0·1	700	201·8	201·7	−0·2
34	115·9	116·1	+0·2	750	204·8	204·7	−0·1
35	116·6	116·7	+0·1	760	205·1	205·0	−0·1
36	117·2	117·3	+0·1				

Beobachtungsreihen die Siedekurve von demselben Zeichner graphisch interpoliert. In dem nunmehr zu besprechenden vierten Versuch wurde ein und dieselbe Beobachtungsreihe zweimal in Koordinatennetze von übereinstimmender Axenentfernung eingetragen, und aus denselben zwei Kurven, die eine von mir (Kurve K), die andere von C. G. v. Wirkner (Kurve W), konstruiert. Tabelle 4 zeigt die Resultate dieser beiden Kurven nach den Drucken geordnet. Für die im grossen Massstabe ausgeführte Kurven von 0 bis zu 55 mm Druck ist die Übereinstimmung eine ganz vorzügliche zu nennen. Nur einmal zwischen 3 und 4 mm

Druck findet eine Abweichung statt von im Maximum 0·4°, die aber, da in diesem Intervall eine Druckabnahme um 0·5 mm einer Temperaturabnahme von 2° entspricht, nichts bedeutet. Zudem zeigt die Kurve W mit einer Differenz von 1·8° von 3·5—4° mm, und mit 2° von 4·0—4·5 mm, dass hier ein konstruktiver Fehler vorliegt. Nicht weniger günstig darf die Übereinstimmung für den im kleineren Massstab konstruierten Teil der Kurve von 50—760 mm Druck genannt werden. Nur zweimal, und auch da nur um 0·1, wird die für den unteren Teil der Kurve geltende Maximaldifferenz überschritten; davon das eine Mal bei dem immer etwas prekären Punkt 75 mm Druck, der gerade zwischen den beiden Kurvenstücken verschiedener Achsenentfernung liegt und deshalb stets besondere Schwierigkeiten bot.

Aus dem Vergleich geht auf das Deutlichste hervor, dass die graphische Konstruktion sich auch frei hält von Fehlern, die etwa der Individualität des Zeichnenden, also dem sogenannten persönlichen Fehler, zugeschrieben werden könnten.

Tabelle 4.

Brombenzol.

Druck	Kurve *W* Temp.	Kurve *K* Temp.	Druck	Kurve *W* Temp.	Kurve *K* Temp.	Druck	Kurve *W* Temp.	Kurve *K* Temp.
1	10·9	10·9	25	57·3	57·3	48	72·0	72·0
2	17·6	17·5	26	58·1	58·1	49	72·5	72·5
3	22·6	22·3	27	58·9	58·9	50	73·0	73·0
4	26·5	26·3	28	59·7	59·7	51	73·5	73·5
5	29·8	29·8	29	60·4	60·5	52	74·0	74·0
6	32·4	32·5	30	61·1	61·2	53	74·4	74·4
7	34·8	34·8	31	61·8	61·9	54	74·9	74·9
8	36·9	36·9	32	62·5	62·6	55	75·4	75·4
9	38·8	38·8	33	63·2	63·3	75	82·3	82·8
10	40·6	40·6	34	63·9	64·0	100	89·6	90·0
11	42·3	42·3	35	64·6	64·7	150	100·8	101·0
12	43·8	43·9	36	65·3	65·3	200	109·3	109·5
13	45·2	45·3	37	65·9	65·9	250	116·1	116·3
14	46·5	46·5	38	66·5	66·5	300	121·9	122·0
15	47·7	47·7	39	67·1	67·1	350	127·0	127·1
16	48·8	48·8	40	67·7	67·7	400	131·4	131·6
17	49·9	49·9	41	68·3	68·3	450	135·8	135·4
18	50·9	50·9	42	68·9	68·9	500	139·9	139·4
19	51·9	51·9	43	69·5	69·4	550	143·0	142·7
20	52·8	52·8	44	70·0	69·9	600	146·0	145·9
21	53·7	53·7	45	70·5	70·4	650	149·4	149·5
22	54·6	54·6	46	71·0	71·0	700	152·3	152·5
23	55·5	55·5	47	71·5	71·5	760	155·5	155·5
24	56·4	56·4						

Auch in diesem Falle beträgt die mittlere Differenz noch nicht 0·1°, hält sich also innerhalb der vorgesteckten Genauigkeitsgrenzen;

nichtsdestoweniger belehrte die Unsicherheit bei 75 mm Druck, wie die bei 450—500 mm, dass auf den oberen Teil der Kurve, wie auch auf das Zwischenstück, 50—100 mm, noch mehr Sorgfalt verwendet werden musste, und es wurde infolgedessen bei den späteren Versuchen sowohl dem Teil zwischen 50 und 100 mm, als auch dem von 100 mm aufwärts eine erheblich grössere Anzahl von Beobachtungen gewidmet. Während z. B. sich beim Brombenzol zwischen 50 und 100 mm nur 7 bis 55,5 mm Druck reichende Beobachtungen finden, sind beim Äthylanilin 27 bis 97 mm, beim Methylbenzoat 15 bis 98·0 mm reichende, aufgezeichnet. Zwischen 100 und 760 mm hatten v. Wirkner und ich beim Brombenzol nur 12 Beobachtungen ausgeführt, für die Isobuttersäure waren mit demselben Mitarbeiter 24 und, mit Th. Tesse zusammen, für das Anilin sogar 41 Punkte bestimmt, so dass immer darauf Bedacht genommen wurde, durch Erhöhung der Zahl der Beobachtungen die Genauigkeit der Resultate noch zu erhöhen.

Endlich will ich noch einen Beweis für die Berechtigung und Genauigkeit der von mir angewendeten Methoden aus dem Vergleich der von uns gefundenen Werte mit denjenigen anderer Forscher erbringen, ich wähle dazu die von Regnault statisch bestimmten Zahlen für die Tension des Wasserdampfes[1]), die ich mit dem von mir und v. Wirkner dynamisch gefundenen Werte für das Benzol, und von mir und Toennies für das Toluol, vergleiche. Zunächst für das Druckintervall 35—60 mm. Die Grenze nach unten war durch den niederen Siedepunkt des Benzols geboten (Tabelle 5).

Die ausserordentliche Regelmässigkeit in der Bewegung der in der 3. und 5. Spalte verzeichneten Siedepunktsdifferenzen giebt einen neuen Beweis zu Gunsten meiner Methoden. Wären solche Regelmässigkeiten unter den Resultaten dreier verschiedener, auf drei verschiedene Stoffe ausgedehnter Beobachtungsmethoden wirklich denkbar, wenn nicht immer die gleiche Konstante, hier also der normale Siedepunkt, sondern, wenn mit der einen Methode, der statischen, dieser, mit der anderen Methode, der dynamischen dagegen, „abnorme Kochpunkte überhitzter Flüssigkeiten" beobachtet würden! — Betrachtet man den Gang der Differenz zwischen Benzol und Toluol, so beträgt diese bei 35 mm Druck 23·4°, bei 60 mm 24·6°; dieselbe hat sich demnach um 1·2° verschoben; zwischen Wasser und Toluol beträgt die Verschiebung der gleichen Differenz 1·6°. Da dieser kleine Unterschied von nur 0·4° sich auf 26 Bestimmungen ver-

[1]) Aus Regnaults Messungen, berechnet von Broch, Trav. et Mém. de Bur. internat. des Poids et Mes. 1, 33 (1881).

Tabelle 5.

Druck	Benzol	Differenz	Toluol	Differenz	Wasser	Druck
mm						mm
35	5·4°	+ 23·4°	28·8°	+ 3·0°	31·8°	35
36	5·9	+ 23·5	29·4	+ 2·9	32·3	36
37	6·4	+ 23·6	30·0	+ 2·8	32·8	37
38	6·9	+ 23·6	30·5	+ 2·8	33·3	38
39	7·4	+ 23·7	31·1	+ 2·7	33·8	39
40	7·8	+ 23·8	31·6	+ 2·6	34·2	40
41	8·3	+ 23·8	32·1	+ 2·6	34·7	41
42	8·8	+ 23·8	32·6	+ 2·5	35·1	42
43	9·2	+ 23·9	33·1	+ 2·4	35·5	43
44	9·6	+ 23·9	33·5	+ 2·4	35·9	44
45	10·1	+ 23·9	34·0	+ 2·3	36·3	45
46	10·5	+ 24·0	34·5	+ 2·3	36·8	46
47	10·9	+ 24·0	34·9	+ 2·2	37·1	47
48	11·3	+ 24·1	35·4	+ 2·2	37·5	48
49	11·7	+ 24·1	35·8	+ 2·1	37·9	49
50	12·1	+ 24·2	36·3	+ 2·0	38·3	50
51	12·5	+ 24·2	36·7	+ 1·9	38·6	51
52	12·8	+ 24·3	37·1	+ 1·9	39·0	52
53	13·2	+ 24·3	37·5	+ 1·9	39·4	53
54	13·5	+ 24·4	37·9	+ 1·8	39·7	54
55	13·9	+ 24·4	38·3	+ 1·7	40·0	55
56	14·2	+ 24·5	38·7	+ 1·7	40·4	56
57	14·6	+ 24·5	39·1	+ 1·6	40·7	57
58	15·0	+ 24·5	39·5	+ 1·5	41·0	58
59	15·3	+ 24·6	39·9	+ 1·5	41·4	59
60	15·7	+ 24·6	40·3	+ 1·4	41·7	60

Tabelle 6.

Druck	Benzol	Differenz	Toluol	Differenz	Wasser	Druck
mm						mm
100	26·0°	+ 25·8°	51·8°	— 0·1°	51·7°	100
150	35·7	+ 26·3	62·0	— 1·8	60·2	150
200	42·2	+ 27·4	69·6	— 3·1	66·5	200
250	47·9	+ 28·0	75·9	— 4·3	71·6	250
300	52·5	+ 28·4	80·9	— 5·0	75·9	300
350	56·9	+ 28·6	85·5	— 5·6	79·7	350
400	61·0	+ 28·7	89·7	— 6·7	83·0	400
450	64·4	+ 28·8	93·2	— 7·2	80·0	450
500	67·5	+ 29·0	96·5	— 7·8	88·7	500
550	70·1	+ 29·3	99·4	— 8·2	91·2	550
600	72·9	+ 29·6	102·5	— 9·0	93·5	600
650	75·5	+ 29·5	105·3	— 9·8	95·7	650
700	77·8	+ 30·0	107·6	— 10·1	97·7	700
760	80·2	+ 30·2	110·4	— 10·4	100·0	760

teilt, für jede einzelne sich also nur auf 0·016° bewertet, so könnte man wohl denselben, als von Versuchsfehlern herrührend, zu Gunsten gleichmässiger Verschiebung der Differenzen streichen wollen. Dieser kleine Betrag ist jedoch, wie ich alsbald zeigen werde, keineswegs auf

einen Fehler zurückzuführen; vielmehr ist er gerade in seiner Geringfügigkeit ein erneuter und schlagender Beweis für meine Methoden. Denn vergleichen wir nun wiederum Benzol, Toluol und Wasser innerhalb der Drucke 100—760 mm, so erhalten wir das vorstehende Bild (Tabelle 6).

Vergleicht man nunmehr die Verschiebung der Siedepunktsdifferenz zwischen Toluol und Benzol von 760—35 mm mit derjenigen zwischen Toluol und Wasser im gleichen Druckintervall, so ergiebt sich die erstere zu 6·8°, die andere zu 13·4°. Der Unterschied, der nach Tabelle 5 für das geringe Druckintervall von 6—35 mm nur 0·4° betrug, wächst sich also für den ganzen Verlauf der Kurve von 760 auf 35 mm zu 6·6° aus. Dadurch wird einmal die Richtigkeit der ersteren bewiesen, und ferner wird durch die Bestätigung dieses geringen Betrages zugleich ein erneuter Nachweis zu Gunsten der angewandten Methoden der Interpolation, wie der Beobachtungen, erbracht.

Beobachtungen über die Dampfspannkraft des Toluols sind auch von Mangold[1]) ausgeführt worden. Mangold hat dynamisch beobachtet, und habe ich aus seinen angegebenen Zahlen die Dampfspannkräfte graphisch interpoliert. Vergleichen wir dieselben in der folgenden Tabelle 7 mit den von mir und Toennies bestimmten Zahlen, so wird sich eine ganz vorzügliche Übereinstimmung ergeben als weiterer

Tabelle 7.

Druck	Toluol *Toennies*	Toluol *Mangold*	Differenz	Druck	Toluol *Toennies*	Toluol *Mangold*	Differenz
30 mm	25·8°	25·8°	0	48 mm	35·4	—	—
31	26·4	26·4	0	49	35·8	—	—
32	27·1	27·1	0	50	36·3	—	—
33	27·7	27·7	0	75	45·2	45·2°	0
34	28·3	28·3	0	100	51·8	51·8	0
35	28·8	28·9	0	150	62·0	61·8	+ 0·2
36	29·4	29·4	0	200	69·6	69·9	0·3
37	30·0	30·0	0	250	75·9	76·7	+ 0·2
38	30·5	30·5	0	300	80·9	80·9	0
39	31·1	31·0	+ 0·1	350	85.5	85·5	0
40	31·6	31·5	+ 0·1	400	89·7	89·4	+ 0·3
41	32·1	32·0	+ 0·1	450	93·2	93·0	+ 0·2
42	32·6	32·5	+ 0·1	500	96·5	96·8	— 0·3
43	33·1	33·0	+ 0·1	550	99·2	99·4	0
44	33·5	33·5	0	600	102·5	102·5	0
45	34·0	33·9	+ 0·1	650	105·3	105·2	+ 0·1
46	34·5	—	—	700	107·8	107·8	0
47	34·9	—	—	760	110·4	110·5	— 0·1

[1]) Sitzungsber. d. kais. Akad. Wien, math.-nat. Klasse (2) **102**, 1079 (1893).

Wertmesser für die Behauptung: „es würden von uns nicht die normalen Siedepunkte, sondern die Kochpunkte überhitzter Flüssigkeiten bestimmt!“

Damit will ich die Besprechung des Wertes meiner Methoden abschliessen. Ich bin darin so ausführlich gewesen, weil ich einmal später bei der Besprechung der einzelnen Stoffe nicht mehr darauf zurückkomme, sondern in diesem Auszug, um den kostbaren Raum dieser Zeitschrift möglichst zu schonen, nur die Zahlen tabellarisch geordnet bringen will, und dann, weil ich hoffe, dass darin diese eingehende Beweisführung endlich, die immer von neuem wiederkehrende, sachlich so völlig unbegründete, Kritik meiner Methoden zum Schweigen gebracht sein wird.

Die sämtlichen untersuchten Stoffe wurden von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und vor der Ausführung der Bestimmungen noch jeweilen einer besonderen Reinigung, sei es durch fraktionierte Destillation im Vakuum, sei es durch Umkrystallisieren im Vakuum, unterzogen. Bei der Destillation im Vakuum wurde bei den Benzolabkömmlingen der Schultzsche Apparat[1]) verwendet; für alle übrigen Stoffe der von mir konstruierte Apparat[2]), der fraktionierte Destillation auch noch bei den tiefsten Drucken gestattet, und der sich seither bei dem vielfachen Gebrauch durchaus bewährt hat. Bei Stoffen mit verhältnismässig hohem Schmelzpunkt wurde statt des gewöhnlichen Destillierkolbens der von Anschütz angegebene, ausserordentlich praktische Kolben mit wurstförmiger Erweiterung gewählt.

In Bezug auf alle Einzelheiten, die hier zu wiederholen der Raum nicht gestattet, muss, wie schon bemerkt, auf die oben genannten ausführlichen Abhandlungen verwiesen werden.

II. Teil.

In Gemeinschaft mit C. G. v. Wirkner ausgeführt.

In der ersten Abteilung meiner Arbeit, die ich gemeinsam teils mit C. G. Schmidt, teils mit P. Schroeter ausführte, glaubte ich mir an der Bestimmung der Siedekurven von 50 mm Druck abwärts genügen lassen zu können; spätere Untersuchungen zeigten, wie wünschenswert

---

[1]) Schultz, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3568 (1895).

[2]) Kahlbaum, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 392 (1895) und Studien, 2. Abtlg. 1. Hälfte. S. 122. Basel 1897.

es sei, die ganze Kurve wenigstens von 760 mm an zu kennen. Über die Ergänzung der früheren Arbeit in dieser Richtung sei hier zuerst berichtet, wenn dieselbe auch thatsächlich erst nach Bearbeitung der direkten Benzolabkömmlinge an die Hand genommen wurde, sie galt der:

Ameisensäure,	$C\ H_2\ O_2$
Essigsäure,	$C_2\ H_4\ O_2$
Propionsäure,	$C_3\ H_6\ O_2$
Norm. Buttersäure,	$C_4\ H_8\ O_2$
Norm. Valeriansäure,	$C_5\ H_{10}O_2$
Norm. Kapronsäure,	$C_6\ H_{12}O_2$
Norm. Heptylsäure,	$C_7\ H_{14}O_2$
Norm. Kaprylsäure,	$C_8\ H_{16}O_2$
Norm. Pelargonsäure,	$C_9\ H_{18}O_2$
Norm. Kaprinsäure,	$C_{10}H_{20}O_2$
Isobuttersäure,	$C_4\ H_8\ O_2$
Isokapronsäure,	$C_6\ H_{12}O_2$.

Wie sich aus dem folgenden ergeben wird, haben wir, C. G. v. Wirkner und ich, davon absehen können, für sämtliche genannten zwölf Stoffe experimentelle Bestimmungen durchzuführen; wir konnten uns an der Bestimmung von deren sechs, nämlich der

Propionsäure,
Norm. Buttersäure,
Norm. Valeriansäure,
Norm. Heptylsäure,
Isobuttersäure,
Isokapronsäure

genügen lassen; die anderen Zahlen wurden mit Hilfe des Dühringschen Gesetzes berechnet. Über den Wert desselben haben wir uns bereits an verschiedenen Stellen ausgesprochen[1]) und unser Urteil, in Übereinstimmung mit den Ausführungen des Herrn Nernst, in den Satz zusammengefasst: „Zur Interpolation dürfte diese Formel wegen ihrer Einfachheit in einzelnen Fällen sich empfehlen; Anspruch, ein strenges Naturgesetz zum Ausdruck zu bringen, darf sie jedoch nicht erheben[2]).

Es wird sich zeigen, dass für Drucke über 50 mm bei den zu besprechenden fetten Säuren eben solche Fälle vorliegen, in welchen die Dühringsche Formel sehr wohl zur Interpolation verwendet werden darf; dies gilt besonders, wenn wir als bekannt die Kurve der Propionsäure voraussetzen. Berechnen wir aus dieser die Siedekurve der von

[1]) Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3366 (1894) und **28**, 1675 (1895).

[2]) W. Nernst und A. Hesse, Siede- und Schmelzpunkte, Seite 13. Braunschweig, Vieweg 1893.

uns beobachteten Säuren unter der Voraussetzung, dass von diesen die Siedepunkte bei 760 mm und bei 15 mm Druck bekannt sind, so wird sich in der That zeigen, dass die Übereinstimmung der berechneten und der gefundenen Resultate eine ausreichend gute genannt werden kann.

Den Vergleich mögen die Tabellen erleichtern. Wir geben in denselben nicht nur unsere Beobachtungen, sondern auch, soweit solche vorliegen, die von Ramsay und Young, von Richardson und von Schmidt beobachteten Resultate wieder; dazu fügen wir in allen Fällen noch die, unter den gleichen Voraussetzungen aus den von Regnault für das Wasser bestimmten Zahlen berechnete Kurve, als eine Bestätigung unserer Ansicht, dass dem Dühringschen Gesetz eine uneingeschränkte Bedeutung nicht zukommt; denn in allen Fällen zeigen die aus dem Wasser berechneten Zahlen von den beobachteten Resultaten eine grössere Abweichung als die aus der Propionsäure gewonnenen.

Eine Ausnahme davon bildet, legen wir die neueren Beobachtungen, die in Gemeinschaft mit v. Wirkner gemacht wurden, zu Grunde, die normale Valeriansäure. Für diese zeigen, insbesondere auch für den oberen Teil der Kurve, die aus dem Wasser berechneten Zahlen mit den beobachteten eine grössere Übereinstimmung als die aus der Propionsäure berechneten. Dass die beiden zu verschiedenen Zeiten untersuchten Säuren keine völlig identische Produkte waren, darauf haben wir schon früher unter Hinweis auf die grosse Differenz der Schmelzpunkte aufmerksam gemacht, und auch die Siedepunkte, wie sie beobachtet wurden, zeigen mit 184·8° und 184·4° eine deutliche Differenz.

Zunächst lassen wir, in Tabellen geordnet, die Siedepunkte aller derjenigen Fettsäuren folgen, für die überhaupt Bestimmungen innerhalb 50—760 mm vorliegen, und haben denselben der Einfachheit wegen unsere neuen Bestimmungen gleich einverleibt. Die Zusammenstellung bietet vor allem den Nutzen, dem Leser ein vollständiges Urteil über den Wert und den Grad der Genauigkeit aller bisher bestimmten Zahlen zu ermöglichen.

Tabelle 8. **Ameisensäure.**

Druck	Berechnet aus Wasser	Berechnet aus Propionsäure	Gefunden von Kahlbaum u. Schroeter	Gefunden von Richardson	Berechnet von Richardson	Gefunden von G. C. Schmidt A.	Gefunden von G. C. Schmidt B.
760mm	101·0°	101·0°	101·0°	100·75°		100·5°	100·5°
700	98·3	98·1		98·9	99·4°		98·0
650	96·0	95·8		96·7	97·0		95·5
600	93·5	93·4		94·5	94·4	92·8	93·0
550	90·8	90·8		92·0	91·8		90·0
500	87·9	87·8		89·5	88·8	87·2	87·3
450	84·8	84·7		86·5	85·6		84·2
400	81·3	81·0		82·8	82·3	80·5	80·5
350	77·5	77·1		78·8	78·3		76·4
300	73·1	72·7		74·1	74·0	72·3	72·3
250	68·1	67·7		69·0	68·9		67·3
200	62·2	61·6		63·1	63·4	61·4	61·4
150	54·9	54·3		56·1	56·1		54·3
100	45·0	44·5		46·9	46·4	44·3	44·7
75	38·4	38·2					38·3
50	29·5	28·7	28·5	31·0	30·3	28·8	29·4
40	24·7	23·9	23·7		25·7		24·8
30	18·9	18·2	17·8		20·0		19·0
25	15·2	14·7	14·3		16·8		15·5
20	10·1	10·4	10·3		12·8		11·4
15	5·5	5·5	5·5		7·7		
10	— 1·7	— 1·4	— 1·0	— 0·3	— 0·3	— 2·3	

Aus Wasser berechnet: Mittl. Diff. = 0·91. Aus C_a berechnet: Mittl. Diff. = 0·29.

Tabelle 9. **Essigsäure.**

Druck	Berechnet aus Wasser	Berechnet aus Propionsäure	Gefunden von Kahlbaum u. Schroeter	Gefunden von Richardson	Berechnet von Richardson	Gefunden von G. C. Schmidt A.	Gefunden von G. C. Schmidt B.	Gefunden von Ramsay u. Young
760mm	118·7°	118·7°	118·7°	118·0°	118·0°	119·2°	119·0°	
700	116·1	115·9		116·5	116·5		116·4	
650	113·8	113·6		113·8	114·0		114·2	
600	111·3	111·2		111·2	111·4	112·0	111·7	110·8°
550	108·7	108·7		108·3	108·7		108·8	108·6
500	105·8	105·7		105·4	105·7	106·2	105·7	105·7
450	102·7	102·6		102·2	102·4		102·9	102·3
400	99·3	99·0		98·9	98·9	99·6	99·5	99·0
350	95·5	95·1		95·1	94·8		95·9	95·7
300	91·2	90·8		90·7	90·5	91·6	91·4	90·7
250	86·3	85·9		85·5	85·2		86·3	85·7
200	80·5	79·8		79·5	79·5	80·8	80·6	79·6
150	73·2	72·7		72·3	71·9		73·6	72·1
100	63·5	63·0		62·5	62·2	63·9	63·8	63·1
75	57·0	56·8					57·2	57·4
50	48·2	47·5	47·2	48·1	46·7	48·0	48·2	47·8
40	43·6	42·7	42·5				43·3	43·1
30	37·8	37·1	37·1				37·4	37·8
25	34·2	33·6	33·7				33·8	34·7
20	30·1	29·4	29·5				29·7	30·1
15	24·6	24·6	24·6				24·5	24·9
10	17·5	17·8	18·1	17·2	17·2		17·7	17·3

Aus Wasser berechnet: Mittl. Diff. = 0·75. Aus C_a berechnet: Mittl. Diff. = 0·17.

Tabelle 10. **Propionsäure.**

Druck	Berechnet aus Wasser	Gefunden von Kahlbaum und Schroeter	Gefunden von Kahlbaum und v. Wirkner	Gefunden von Richardson	Berechnet von Richardson	Gefunden von G. C. Schmidt A.	Gefunden von G. C. Schmidt B.
760 mm	140·3		139·9	140·0	140·0	140·3	141·0
700	137·7		137·6	137·7	138·1		138·7
650	135·5		135·3	135·6	135·8		136·4
600	133·1		133·0	133·4	133·4	132·8	133·9
550	130·5		130·5	131·1	130·9		130·9
500	127·7		127·6	128·4	128·1	127·3	127·2
450	124·7		124·6	125·3	125·0		125·0
400	121·4		121·1	121·5	121·7	120·8	121·5
350	117·7		117·3	117·7	117·9		117·6
300	113·5		113·1	113·3	113·8	112·7	113·2
250	108·7		108·3	108·9	108·8		108·4
200	103·0		102·4	103·5	103·4	102·0	102·8
150	96·0		95·4	96·4	96·4		95·7
100	86·5		86·0	86·7	86·9	85·1	85·9
75	80·1	80·2	79·9				79·4
50	71·6	71·6	71·3	72·0	72·0	69·8	70·7
40	67·0	67·1					66·0
30	61·4	61·4					60·1
25	57·9	57·9					56·4
20	53·8	53·6					52·3
15	48·5	48·5					47·2
10	41·9	41·8		43·7			40·1

Aus Wasser berechnet: Mittlere Differenz = 0·20.

Tabelle 11. **Norm. Buttersäure.**

Druck	Berechnet aus Wasser	Berechnet aus Propionsäure	Gefuuden von Kahlbaum und Schroeter	Gefunden von Kahlbaum und v. Wirkner	Gefunden von G. C. Schmidt A.	Gefunden von G. C. Schmidt B.	Gefunden von Ramsay und Young
760 mm	163·0	163·0⁰	163·5	162·4	162·2	162·9	163·8
700	160·4	160·3		159·9		160·2	161·0
650	158·2	158·0		157·5		158·0	158·9
600	155·7	155·7		155·5	154·7	155·7	156·1
550	153·2	153·2		152·5		153·0	153·6
500	150·4	150·3		149·9	149·1	149·9	150·9
450	147·4	147·2		146·7		146·9	147·7
400	144·0	143·7		143·3	142·4	143·5	144·3
350	140·3	139·9		139·6		139·6	140·3
300	136·1	135·7		135·4	134·3	135·4	135·9
250	131·3	130·9		130·5		130·3	131·0
200	125·6	125·0		124·6	123·4	124·2	125·1
150	118·5	118·0		117·5		117·7	117·8
100	109·0	108·5		107·9	106·4	107·4	107·5
75	102·6	102·4		101·6		100·9	100·6
50	94·0	93·3	93·1		90·9	92·1	92·5
40	89·5	88·8	88·6			87·3	87·9
30	83·1	83·1	83·1			81·4	81·9
25	80·3	79·7	79·8			78·0	78·1
20	76·3	75·6	75·8			73·7	74·0
15	70·9	70·9	70·9			68·4	68·3
10	64·3	64·3	64·7			60·9	61·1

Aus Wasser berechnet: Mittl. Diff. = 0·64. Aus C_3 berechnet: Mittl. Diff. = 0·35.

Tabelle 12. **Norm. Valeriansäure.**

Druck	Berechnet aus Wasser	Berechnet aus Propionsäure	Gefunden von Kahlbaum und Schroeter	Gefunden von Kahlbaum und v. Wirkner
760mm	184·5°	184·5°	184·3°	184·4°
700	181·8	181·7		181·8
650	179·5	179·2		179·5
600	176·9	176·8		177·0
550	174·2	174·2		174·5
500	171·2	171·1		170·9
450	168·1	168·0		168·6
400	164·5	164·3		165·0
350	160·7	160·3		161·1
300	156·2	155·8		156·9
250	151·2	150·8		151·7
200	145·2	144·6		145·6
150	137·8	137·2		138·1
100	127·8	127·3		128·3
75	121·1	120·9		121·7
50	112·1	111·3	110·5	112·1
40	107·3	106·4	106·2	107·5
30	101·4	100·6	100·7	101·3
25	97·7	97·1	97·2	
20	93·4	92·7	93·0	
15	87·8	87·8	87·8	
10	80·8	80·8	80·8	

Aus Wasser berechnet: Mittl. Diff. = 0·28. Aus C_3 berechnet: Mittl. Diff. = 0·55.

Tabelle 13. **Norm. Heptylsäure.**

Druck	Berechnet aus Wasser	Berechnet aus Propionsäure	Gefunden von Kahlbaum und Schroeter	Gefunden von Kahlbaum und v. Wirkner
760mm	221·2°	221·2°	221·8°	221·0°
700	218·4	218·2		218·1
650	215·9	215·7		215·7
600	213·2	213·2		213·1
550	210·4	210·4		210·3
500	207·3	207·2		207·0
450	204·0	203·9		203·6
400	200·3	200·0		199·6
350	196·2	195·8		195·2
300	191·5	191·2		190·9
250	186·3	185·9		185·8
200	180·0	179·3		179·3
150	172·2	171·5		171·5
100	161·8	160·6		160·0
75	154·7	154·5		153·5
50	145·3	144·4	143·8	144·0
40	140·2	139·3	138·3	
30	134·1	133·3	132·9	
25	130·1	129·5	129·3	
20	125·7	125·0	125·1	
15	119·8	119·8	119·8	
10	112·6	112·6	113·2	

Aus Wasser berechnet: Mittl. Diff. = 0·69. Aus C_3 berechnet: Mittl. Diff. = 0·29.

Tabelle 14. Isobuttersäure.

Druck	Berechnet aus Wasser	Berechnet aus Propionsäure	Gefunden von Kahlbaum u. Schroeter	Gefunden von Kahlbaum u. v. Wirkner	Gefunden von Richardson	Berechnet von Richardson	Gefunden von G. C. Schmidt
760mm	153·6°	153·6°	154·1°	153·6°	153·3°	153·3°	153·2°
700	151·0	150·9		150·9	150·8	151·1	
650	148·8	148·6		148·1	148·7	148·8	
600	146·4	146·3		145·7	146·1	146·3	145·7
550	143·8	143·8		143·3	143·8	143·6	
500	141·0	140·9		140·6	141·0	140·8	140·1
450	138·0	137·9		137·5	138·0	137·6	
400	134·7	134·4		134·3	134·5	134·5	133·5
350	131·0	130·6		130·4	130·4	130·4	
300	126·8	126·4		126·1	125·9	126·2	125·4
250	122·0	121·6		121·5	120·8	121·1	
200	116·3	115·7		115·9	114·5	115·6	114·6
150	109·3	108·7		108·6	107·8	108·3	
100	99·3	99·3		99·0	99·2	98·7	97·6
75	93·4	93·2		92·8			
50	84·9	84·1	84·4	84·4	84·8	83·4	82·2
40	80·3	79·5	80·0				
30	74·7	74·0	74·3				
25	71·2	70·6	70·7				
20	67·1	66·5	66·8				
15	61·8	61·8	61·8				
10	54·9	55·2	55·0			54·8	51·0

Aus Wasser berechnet: Mittl. Diff. = 0·44. Aus C_s berechnet: Mittl. Diff. = 0·27.

Tabelle 15. Isokapronsäure.

Druck	Berechnet aus Wasser	Berechnet aus Propionsäure	Gefunden von Kahlbaum und Schroeter	Gefunden von Kahlbaum und v. Wirkner
760mm	199·7°	199·7°	200·7	199·7°
700	197·0	196·8		197·0
650	194·6	194·3		194·6
600	191·9	191·9		191·8
550	189·2	189·2		189·0
500	186·2	186·1		186·1
450	183·0	182·9		182·9
400	179·4	179·1		179·3
350	175·5	175·1		175·1
300	170·9	170·6		170·6
250	165·8	165·4		165·3
200	159·7	159·1		159·2
150	152·2	151·6		151·5
100	142·1	141·6		141·3
75	135·3	135·0		135·4
50	126·1	125·3		125·3
40	121·2	120·4	120·6°	
30	115·2	114·5	114·9	
25	111·4	110·8	111·2	
20	107·1	106·4	106·8	
15	101·4	101·4	101·4	
10	94·0	94·3	93·9	

Aus Wasser berechnet: Mittl. Diff. = 0·28. Aus C_s berechnet: Mittl. Diff. = 0·17.

Die vorstehenden Tabellen bieten nach zweierlei Richtung ein Interesse. Einmal zeigen sie, wie schwer es ist, mit verschiedenem Material einigermassen übereinstimmende Zahlen zu erhalten! Bald diese, bald jene Bestimmungsreihen stimmen miteinander überein, und schwer dürfte es werden, mit Sicherheit diese oder jene Reihe als die der Wahrheit am nächsten kommende zu bezeichnen. Es giebt das eine gute Illustration zu dem überheblichen Urteil gewisser Forscher, die auf Grund unzulänglicher Vergleiche ihre gewonnenen Resultate denen anderer Forscher gegenüber lobend erheben. Andererseits zeigen die Zahlen doch mit vollkommener Deutlichkeit, dass die Dühringsche Regel den Anspruch, ein absolut geltendes Naturgesetz auszudrücken, nicht erheben darf; denn, trotz der Abweichung der Resultate der verschiedenen Beobachter, bleibt in Geltung, dass in allen Fällen, mit Ausnahme des einen genannten, die Zahlen aus der Propionsäure sich wesentlich besser berechnen lässt als aus Wasser.

Es tritt nun zunächst die Frage heran: Ist es in solchem Falle überhaupt gestattet, mit Hilfe der Dühringschen Interpolationsformel die noch unbekannten Siedekurven festzulegen? Wir meinen, dass wir diese Frage gerade mit Rücksicht auf die Differenz, die sich zwischen den beobachteten Werten der verschiedenen Forscher finden, ohne weiteres bejahen dürfen; denn die mittlere Abweichung der von uns beobachteten, mit denen von uns nach Dühring, unter Zugrundelegung unserer eigenen Beobachtungen allerdings, berechneten Werte, beträgt nur 0·3°, also ein Resultat, das, wie die Zahlen zeigen, wesentlich besser ausfällt als ein Vergleich der beobachteten Resultate auch desselben Forschers. Es dürfte aber der Wissenschaft mit der Mitteilung der verschiedenen Beobachtungsreihen wenig gedient sein, denn, so wenig wie uns, dürfte es anderen Forschern möglich sein, zu entscheiden, welchen Reihen denn der Vorrang gebührt. Wer will entscheiden, ob den Zahlen von Richardson für Ameisensäure, oder denen von Schmidt, die für den oberen Teil der Kurve etwa um 2° differieren, mehr zu trauen ist? Eine Entscheidung lässt sich da, unserer Meinung nach, gar nicht treffen, und so haben wir uns denn entschlossen, um einmal einheitliche Zahlen festzulegen, aus allen Beobachtungsreihen, die uns zu Gebote standen, die mittleren Werte zu berechnen, dieselben unter sich und mit denen der nächst höheren und tieferen Säure zu vergleichen, um auf diese Weise zu Zahlen zu gelangen, die, ohne ganz der Wahrheit zu entsprechen, doch der Wahrheit sehr nahe kommen dürften. Etwa mit Ausnahme der tieferen Drucke der Ameisensäure, deren Festlegung bei weitem die meisten Schwierigkeiten bereitete, entfernen sich dieselben übrigens nicht wesentlich von den von uns gefundenen.

Tabelle 16. Siedepunkte der fetten Säuren und ihre Differenzen.

mm	C_1	Δ	C_2	Δ	C_3	Δ	C_4	Δ	C_5	Δ	C_6	Δ	C_7	Δ	C_8	Δ	C_9	Δ	C_{10}	Iso C_4	Δ	Iso C_6
760	100·8	17·8	118·6	21·7	140·3	22·6	162·9	21·5	184·4	21·3	205·7	15·4	221·1	16·4	237·5	15·9	253·4	15·0	268·4	153·6	46·1	199·7
700	98·6	17·7	116·3	21·7	138·0	22·4	160·4	21·4	181·8	21·0	202·8	15·3	218·1	16·3	234·4	15·8	250·2	15·0	265·2	150·9	46·0	196·9
650	96·2	17·7	113·9	21·8	135·7	22·4	158·1	21·4	179·5	20·8	200·3	15·4	215·7	16·0	231·7	15·8	247·5	15·0	262·5	148·6	45·9	194·5
600	93·6	17·8	111·4	21·9	133·3	22·3	155·6	21·4	177·0	20·8	197·8	15·3	213·1	16·0	229·1	15·6	244·7	15·0	259·7	146·1	45·7	191·8
550	91·2	17·5	108·7	22·1	130·8	22·3	153·1	21·3	174·4	20·6	195·0	15·3	210·3	15·9	226·2	15·5	241·7	15·1	256·8	143·6	45·5	189·1
500	88·1	17·4	105·5	22·2	127·7	22·4	150·1	21·2	171·3	20·6	191·9	15·2	207·1	15·7	222·8	15·5	238·3	15·0	253·3	140·8	45·3	186·1
450	85·2	17·5	102·7	22·2	124·9	22·4	147·3	21·1	168·4	20·2	188·6	15·2	203·8	15·5	219·3	15·4	234·7	15·1	249·8	137·8	45·1	182·9
400	81·4	17·7	99·1	22·2	121·3	22·4	143·7	21·1	164·8	20·0	184·8	15·0	199·8	15·5	215·3	15·3	230·6	15·0	245·6	134·4	44·8	179·2
350	77·6	17·7	95·3	22·3	117·6	22·3	139·9	21·0	160·9	19·8	180·7	14·8	195·5	15·4	210·9	15·1	226·0	15·1	241·1	130·5	44·6	175·1
300	73·3	17·6	90·9	22·4	113·3	22·3	135·6	21·0	156·6	19·5	176·1	14·9	191·0	15·0	206·0	15·0	221·0	15·1	236·1	126·2	44·4	170·6
250	68·2	17·5	85·7	22·9	108·6	22·1	130·7	20·8	151·5	19·4	170·9	14·9	185·8	14·7	200·5	14·8	215·3	15·1	230·4	121·1	44·2	165·3
200	62·2	17·6	79·8	23·1	102·9	22·0	124·9	20·5	145·4	19·1	164·5	14·8	179·3	14·4	193·7	14·6	208·3	15·1	223·4	115·4	43·8	159·2
150	55·2	17·6	72·8	23·2	96·0	21·8	117·8	20·2	138·0	18·8	156·8	14·7	171·5	14·1	185·6	14·4	200·0	15·1	215·1	108·4	43·1	151·5
100	45·4	17·7	63·1	23·2	86·2	21·6	107·8	20·1	127·9	18·7	146·6	14·7	160·9	13·8	174·7	14·1	188·8	15·1	203·9	99·1	42·3	141·4
50	30·3	17·6	47·9	23·4	71·3	21·5	92·8	19·2	112·0	18·0	130·0	13·9	143·9	13·0	156·9	13·8	170·7	15·0	185·7	84·2	41·1	125·3
40	25·6	17·6	43·2	23·5	66·7	21·5	88·2	19·0	107·2	18·0	125·2	13·8	139·0	12·6	151·6	13·7	165·3	15·0	180·3	79·8	40·7	120·5
30	19·8	17·6	37·4	23·4	60·8	21·6	82·4	18·7	101·1	18·1	119·2	13·9	133·1	12·1	145·2	13·6	158·8	15·0	173·8	74·2	40·5	114·7
25	16·4	17·6	34·0	23·4	57·4	21·5	78·9	18·6	97·5	18·0	115·5	13·9	129·4	11·9	141·3	13·5	154·8	15·1	169·9	70·7	40·3	111·0
20	12·1	17·6	29·7	23·5	53·2	21·6	74·8	18·4	93·2	17·9	111·1	13·9	125·0	11·6	136·6	13·3	149·9	15·1	165·0	66·7	39·9	106·6
15	7·1	17·6	24·7	23·3	48·0	21·6	69·6	18·2	87·8	18·0	105·8	14·0	119·8	11·5	131·3	12·9	144·2	15·1	159·3	61·8	39·6	101·4
10			17·6	24·3	41·9	20·9	62·8	18·0	80·8	18·0	98·8	14·1	112·9	11·3	124·2	12·4	136·6	15·1	151·7	55·0	39·1	94·4

Wir dürften daraus vielleicht eine Präponderanz unserer Zahlen über diejenigen der anderen Forscher ableiten, wir verzichten jedoch darauf, denn wenn ein solches Übergewicht unserer Zahlen statthat, so ist es allein die Folge davon, dass wir für die Festlegung jeder Siedekurve eine sehr viel grössere Anzahl von Punkten verwandten als alle unsere Vorgänger, und das haben wir denn doch in unseren langjährigen Arbeiten erkannt, dass die Genauigkeit, mit der eine Kurve festgestellt werden kann, allein von der Masse der beobachteten Punkte, und von nichts sonst, abhängig ist. In der vorstehenden Tabelle 16 bringen wir nun die Zahlen für die normalen Fettsäuren C_1 bis C_{10} und für die beiden Isosäuren, Isobutter- und Isokapronsäure. Wir haben in derselben den Siedepunkten der fetten Säuren noch stets die Differenzen zwischen zwei nächstliegenden hinzugefügt, weil sie uns einmal als Wertmesser für die Richtigkeit unserer Angaben dienen können, und weil sie uns über das Verhältnis zweier Siedekurven zu einander und damit über die Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes Aufschluss geben.

Wie man sieht, ist der Gang der Differenz kein absolut regelmässiger, derselbe zeigt gewisse kleine Schwankungen, die zweifellos als Folgen ungenügend genauer Bestimmung der Siedepunkte gedeutet werden müssen. Dieses Schwanken der Differenz ist jedoch nicht schwer zu nehmen, weil es sich bei den Zahlen aller Forscher, und das noch in bei weit höherem Grade als es an unseren Zahlen zu bemerken ist, zeigt, worüber die nachfolgende Tabelle Aufschluss geben mag.

Tabelle 17.

	G. C. Schmidt			Richardson		
	C_1	Δ	C_2	C_1	Δ	C_2
760 mm	100·5	18·5	119·0	100·8	17·2	118·0
700	98·0	18·4	116·4	98·9	17·6	116·5
650	95·5	18·7	114·2	96·7	17·1	113·8
600	93·0	18·7	111·7	94·5	16·7	111·2
550	90·0	18·8	108·8	92·0	16·3	108·3
500	87·3	18·4	105·7	89·5	15·9	105·4
450	84·2	18·7	102·9	86·5	15·7	102·0
400	80·5	19·0	99·5	82·8	16·1	98·9
350	76·4	19·5	95·9	78·8	16·3	95·1
300	72·3	19·1	91·4	74·1	16·6	90·7
250	67·3	19·0	86·3	69·0	16·5	85·5
200	61·4	19·2	80·6	63·1	16·4	79·5
150	54·3	19·3	73·6	56·1	16·2	72·3
100	44·7	19·1	63·8	46·9	15·6	62·5
50	29·4	18·8	48·2	31·0	17·1	48·1
40	24·8	18·5	43·3			
30	19·0	18·4	37·4			
25	15·5	18·2	33·8			
20	11·4	18·3	29·7			

Was nun den Wert der Schwankungen unserer Differenzen anbetrifft, so ist dabei in Betracht zu ziehen, dass wir einmal auf Zehntel abgerundet haben, infolgedessen, wenn die Abrundung zufällig im entgegengesetzten Sinne vollzogen wurde, sofort Schwankungen von 0·2 resultieren, und wenn noch etwa gleichzeitig je ein im entgegengesetzten Sinne ausgefallener Ablesungsfehler von nur 0·1° dazutritt, sich schon eine Abweichung von 0·4° ergiebt, und doch dürfte eine solche von dieser Grösse sich kaum bei allen diesen Zahlen finden.

Sonst geben die Differenzen folgendes Bild: die Kurven der Ameisensäure und der Essigsäure, der Pelargon- und Kaprinsäure laufen miteinander parallel, die der Essig- und der Propionsäure gehen mit sinkendem Drucke auseinander, während sonst die Kurven aller anderen Säuren mit sinkendem Drucke sich einander nähern, — will sagen, für alle diese Säuren wächst die Differenz der Siedepunkte mit wachsendem Druck, der Betrag, um den das geschieht, ist jedoch bei allen Säuren ein durchaus verschiedener, während er von 10—760 mm zwischen C_6 und C_7 nur um rund einen Grad wächst, wächst er für das gleiche Druckintervall zwischen C_7 und C_8 um rund 5°. — Daraus ergiebt sich alsdann das interessante Resultat, dass, während bei 760 mm die Differenz der Siedepunkte von C_6 und C_7 um einen Grad geringer ist als die zwischen C_7 und C_8, umgekehrt bei 10 mm die Differenz zwischen den ersten Säuren um 3° grösser ist als zwischen den letzteren, welche unter diesem Druck mit 11·3° den geringsten Wert für die Erhöhung des Siedepunktes durch den Eintritt einer CH_3-Gruppe in eine normale Fettsäure überhaupt annimmt. Der grösste Wert für die gleiche eintretende Atomgruppe wird mit 24·3° beim Übergang von Essigsäure zu Propionsäure ebenfalls bei 10 mm Druck erreicht. Es ist das auch, wie übrigens die ganze Tabelle, eine hübsche Illustration zu der Behauptung, dass das Daltonsche Gesetz für die fetten Säuren Geltung habe.

Tabelle 18.

Druck	C_3	Δ	C_9	Druck	C_3	Δ	C_9
760 mm	140·3	113·1	253·4	200 mm	102·9	105·4	208·3
700	138·0	112·2	250·2	150	96·0	104·0	200·6
650	135·7	111·8	247·5	100	86·2	102·6	188·8
600	133·3	111·4	244·7	50	72·3	99·4	170·7
550	130·8	110·9	241·7	40	66·7	98·6	165·3
500	127·7	110·6	238·3	30	60·8	98·0	158·8
450	124·9	109·8	234·7	25	57·4	97·4	154·8
400	121·3	109·3	230·6	20	53·2	96·7	149·9
350	117·6	108·4	226·0	15	48·0	96·2	144·2
300	113·3	107·7	221·0	10	41·9	94·7	136·6
250	108·6	106·7	215·3				

Die Gesamtannäherung findet, da die Propionsäure bei gleichem Druckintervall die stärkste Siedetemperaturabnahme zeigt, und Pelargon- und Kaprinsäure parallel verlaufen, ihren Ausdruck in einem Vergleich der Siedekurven der Propion- und der Pelargonsäure, die nebenstehende Tabelle 18 ergiebt:

Bei einer Siedepunktsdifferenz von im Mittel rund 100° findet also eine Annäherung von rund 20° statt. Nahezu parallel verlaufen auch die Buttersäure und Kapronsäure mit ihren entsprechenden Isosäuren.

III. Teil.

In Gemeinschaft mit C. G. v. Wirkner ausgeführt.

Benzol- und Benzolderivate.

Die im dritten Teil abzuhandelnden Stoffe sind, mit einer Ausnahme, den aromatischen Verbindungen entnommen.

Vom Benzol ausgehend, sind Derivate desselben gewählt worden, bei denen je $1H$ durch ein Element oder Radikal ersetzt ist.

Die untersuchten Stoffe sind:

Benzol,	C_6H_6
Brombenzol,	$C_6H_5—Br$
Benzaldehyd,	$C_6H_5—CHO$
Phenol,	$C_6H_5—OH$
Anilin,	$C_6H_5—NH_2$
Benzonitril,	$C_6H_5—CN$
Benzylalkohol,	$C_6H_5—CH_2OH$
Nitrobenzol,	$C_6H_5—NO_2$
Benzoësäure,	$C_6H_5—COOH$.

Während früher Stoffe gewählt wurden mit gleicher Differenz der Zusammensetzung, handelt es sich nun also um Stoffe mit gleichem Kern. Diesen wurde noch angeschlossen der

Äthylalkohol	C_2H_5OH

da es bekannt war, dass die Kurven des Äthylalkohols und des Benzols einander durchschneiden. Für alle diese Stoffe wurden die Siedekurven von den tiefsten erreichbaren Drucken bis 760 mm bestimmt. Da an diesen Stoffen zum erstenmal auch die Siedekurven für höhere Drucke bestimmt wurden, so ist es klar, dass dieselben mit den allen Erstlingsversuchen anhaftenden Mängeln behaftet sind, um einen ungefähren Massstab für dieselben zu gewinnen, sei es gestattet, zunächst unsere Resultate mit denjenigen anderer Forscher, soweit solche vorliegen, zu vergleichen. Das kann geschehen mit Benzol, Brombenzol, Anilin und Äthylalkohol.

Benzol.

Der Kohlenwasserstoff ist in ausgedehnterem Masse von Regnault[1]), Ramsay und Young und von Young[2]) allein untersucht worden. Da die Arbeiten des letztgenannten Forschers spätere sind als die der Doppelfirma, so wurde nur auf diese Bezug genommen. Einige wenige Vergleichspunkte finden sich noch in den Arbeiten von Kahlbaum[3]) und von W. Fischer[4]), doch wollen wir dieselben hier im Auszuge übergehen.

Tabelle 19.

Temperatur	Regnault	K. u. v. W.	Young
5°	34·2mm	34·2mm	—
10	45·3	44·8	45·2mm
15	58·9	58·0	—
20	75·7	75·0	74·1
30	120·2	118·0	117·5
40	183·6	183·4	180·2
50	271·4	272·0	268·3
60	390·1	393·0	388·5
70	547·4	546·5	548·2
80	751·9	750·0	755·0

Man stosse sich bei dieser nach Graden geordneten Tabelle nicht an die scheinbar grossen Differenzen, die thatsächlich nichts zu bedeuten haben. Von 70—80° wächst z. B. die Tension um rund 200 mm, also für 1° rund 20 mm. Bei 70° beträgt die Dfferenz zwischen unseren und Youngs Beobachtungen nicht ganz 2 mm, dem würde also eine Temperaturdifferenz von noch nicht 0·1° entsprechen, wenn wir statt auf gleiche Temperaturen auf gleiche Drucke bezogen hätten.

Brombenzol.

Für das Brombenzol liegen Beobachtungen für Drucke bis zu 5 mm vor, und zwar von Ramsay und Young[5]) und von Herrn Young[6]) allein. Da letzterer seine Zahlen mit denen von ihm und Herrn Ramsay gemeinschaftlich bestimmten vermengt hat, so glaubten wir, das gleiche thun zu können, und die in der folgenden Tabelle 16 unter Young gegebenen Zahlen aus beiden Arbeiten ableiten zu dürfen. Diese Zahlen wurden gewonnen, indem aus den beobachteten und berechneten Werten der genannten Herren zwei Kurven in dem für unsere Interpolationen gewählten Massstabe konstruiert wurden.

Das Resultat des Vergleiches bringt Tabelle 20.

[1]) Mém. Acad. Sc. **26**, 658 (1862). [2]) Chem. Soc. Journ. **55**, 501 (1889).
[3]) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck, S. 95 (1885). Leipzig, Barth.
[4]) Wied. Ann. **28**, 429 (1886). [5]) Chem. Soc. Journ. **47**, 646 (1885).
[6]) Chem. Soc. Journ. **55**, 503 (1889).

Tabelle 20.

Druck	K. u. v. W.	Young	Differenz	Druck	K. u. v. W.	Young	Differenz
5mm	29·8°	27·8°	— 2·0°	50mm	73·0°	73·2°	+ 0·2°
10	40·6	40·0	— 0·6	75	82·8	84·0	+ 1·2
15	47·7	47·6	— 0·1	100	90·0	91·0	+ 1·0
20	52·8	53.3	+ 0·5	200	109·5	110·4	+ 0·9
25	57·3	57·9	+ 0·6	300	122·0	122·9	+ 0·9
30	61·2	61·8	+ 0·6	400	131·6	132·7	+ 1·1
35	64·7	62·2	+ 0·5	500	139·4	140·5	+ 1·1
40	67·7	68·1	+ 0·4	600	145·9	147·0	+ 1·1
45	70·4	70·7	+ 0·3	700	152·5	152·9	+ 0·4
				760	155·5	156·9	+ 1·4

Anilin.

Für das Anilin, das für uns später als Ausgangspunkt für den Vergleich desselben mit seinem Äthyl- und Methylderivaten von besonderer Wichtigkeit werden sollte, habe ich ausser mit v. Wirkner später noch mit Th. Tesse eine Bestimmungsreihe durchgeführt; ich lasse hier diese und zugleich die Bestimmungen von Ramsay und Young[1]) folgen.

Tabelle 21.

Druck	Kahlbaum und v. Wirkner	Kahlbaum und Tesse	Ramsay und Young
10mm	69·2°	69·1°	—
20	82·8	82·6	81·0°
25	87·1	87·2	85·7
30	90·9	91·1	—
40	96·9	97·5	—
50	101·9	102·5	102·0
100	119·4	119·8	119·9
150	130·8	130·9	131·0
200	138·7	139·3	139·4
300	151·5	151·9	151·8
400	161·1	161·2	161·2
500	168·7	168·8	168·9
600	175·0	175·4	175·5
700	180·8	181·0	181·3
760	183·8	183·8	184·2

Äthylalkohol.

Zur Vergleichung mit unseren Bestimmungen liegt eine Anzahl älterer Beobachtungen vor, so vor allem von Victor Regnault[2]), dann einige Zahlen von Konowalow, und ausgedehntere Bestimmungsreihen von Ramsay und Young[3]), Richardson[4]) und von G. C. Schmidt[5]).

[1]) Phil. Mag. (5) **20**, 524 (1885) und Chem. Soc. Journ. **47**, 644 (1885).
[2]) Paris. Mém. Acad. Sc. **26**, 350 (1862). [3]) Phil. Trans. **177**, 127 (1886).
[4]) Dissertation, Freiburg i./B. 1886. [5]) Diese Zeitschr. **8**, 633 (1897).

Leider sind die Druckintervalle, in denen die Bestimmungen vorgenommen wurden, nicht überall die gleichen, zudem sind die aus den Beobachtungen abgeleiteten Zahlen bald nach Drucken, bald nach Temperaturen geordnet, so dass die Ausführung eines Vergleiches einigermassen Schwierigkeiten und viel Mühe verursachte.

Ich beginne mit einem Vergleich unserer Zahlen mit denen Regnaults, die ich aus Bunsens[1]) Berechnungen ableitete, lasse dann (Tabelle 23) die von Konowalow[2]) folgen und darauf (Tabelle 24) die von Richardson und G. C. Schmidt.

Tabelle 22.

Druck	Regnault	Kahlbaum und v. Wirkner	Differenz	Druck	Regnault	Kahlbaum und v. Wirkner	Differenz
20 mm	7·0	7·9	+ 0·9	38 mm	17·5	17·8	+ 0·3
21	7·7	8·5	+ 0·8	39	18·0	18·3	+ 0·3
22	8·5	9·2	+ 0·7	40	18·4	18·7	+ 0·3
23	9·2	9·8	+ 0·6	41	18·8	19·1	+ 0·3
24	10.0	10·5	+ 0·5	42	19·2	19·5	+ 0·3
25	10·6	11·1	+ 0·5	43	19·6	19·9	+ 0·3
26	11·3	11·7	+ 0·4	44	20·0	20·2	+ 0·2
27	11·9	12·3	+ 0·4	45	20·4	20·6	+ 0·2
28	12·5	12·9	+ 0·4	46	20·8	20·9	+ 0·1
29	13·1	13·4	+ 0·3	47	21·1	21·3	+ 0·2
30	13·6	14·0	+ 0·4	48	21·5	21·7	+ 0·2
31	14·1	14·5	+ 0·3	49	21·8	22·0	+ 0·2
32	14·7	15·0	+ 0·4	50	22·2	22·3	+ 0·1
33	15·2	15·5	+ 0·3	51	22·5	22·7	+ 0·2
34	15·7	16·0	+ 0·3	52	22·8	23·0	+ 0·2
35	16·2	16·5	+ 0·3	53	23·2	23·3	+ 0·1
36	16·6	16·9	+ 0·3	54	23·5	23·6	+ 0·1
37	17·1	17·4	+ 0·3	55	23·8	24·0	+ 0·2

Tabelle 23.

Druck	Konowalow	Kahlbaum u. v. Wirkner
41·3 mm	18·7	18·9
106·3	35·5	35·5
215·3	49·5	49·3
443·8	65·4	65·2
766·5	78·5	78·2

Die unter „Richardson“ (S. 603) gegebenen Zahlen sind diejenigen, die derselbe aus seinen Beobachtungen abgeleitet hat. Die von ihm berechneten schliessen sich unserer Kurve noch wesentlich besser an, indem die mittlere Differenz zwischen unseren Zahlen und seinen be-

[1]) Gasometrische Methoden. 2. Aufl. 1877. S. 362. Tabelle 3.
[2]) Wied. Ann. 14, 40 (1881).

obachteten 0·3°, seinen berechneten dagegen nur 0·1° beträgt. Ebenfalls 0.1° beträgt die mittlere Differenz zwischen Schmidts und unseren Ablesungen, seine Beobachtungen schliessen sich unserer konstruierten Kurve noch eher etwas besser an als seiner berechneten.

Tabelle 24.

Druck	Richardson	Schmidt	Kahlbaum und v. Wirkner	Druck	Richardson	Schmidt	Kahlbaum und v. Wirkner
75 mm		29·4°	29·6°	450 mm	65·5°	65·2°	65·5°
100	34·0°	34·5	34·4	500	68·3	68·0	68·0
150	41·8	42·1	42·1	550	70·5	70·2	70·2
200	47·4	48·0	47·8	600	72·5	72·4	72·4
250	52·1	52·4	52·4	650	74·1	74·4	74·4
300	56·0	56·5	56·4	700	76·1	76·2	76·1
350	59·5	60·1	59·9	750	78·0	77·8	77·6
400	62·5	62·9	62·8	760		78·2	78·0

Ich habe in dem vorhergehenden den Vergleich unserer Zahlen mit allen sonst vorhandenen gegeben, um dem Leser ein Urteil über den Wert derselben zu ermöglichen; gemeinschaftlich mit dem, was ich einleitend über den Grad der Exaktheit der von mir angewandten Methoden nachgewiesen habe, wird er auf diese Weise sicherer zum Ziele gelangen als bei der beständigen Versicherung einer nach jeder Richtung von mir aufgewendeten Sorgfalt. Ich lasse nun sofort die Resultate aller Bestimmungen tabellarisch geordnet folgen.

Tabelle 25.

Druck	Benzol	Brom-benzol	Benz-aldehyd	Phenol	Anilin	Benzo-nitril	Benzyl-alkohol	Nitro-benzol	Benzoë-säure
mm									
760	80·3°	155·5°	178·3°	181·4°	183·9°	190·6°	205·0°	208·3°	249·0°
700	77·9	152·5	175·1	179·0	180·8	187·7	201·7	205·0	245·5
650	75·6	149·5	172·2	176·0	178·0	184·8	198·9	202·0	242·9
600	73·0	145·9	169·7	173·0	175·0	181·6	195·6	199·5	239·8
550	70·1	142·7	166·2	170·1	171·9	178·1	192·6	196·0	237·0
500	67·4	139·4	162·3	167·0	168·7	174·4	189·0	192·5	233·8
450	64·4	135·4	159·5	163·8	165·0	170·2	185·7	189·0	230·0
400	61·0	131·6	154·1	160·0	161·1	165·8	182·0	184·5	225·8
350	57·0	127·1	149·4	155·8	156·9	161·1	177·7	180·6	221·5
300	52·6	122·0	144·7	151·0	151·5	155·3	172·6	174·5	217·0
250	47·9	116·3	138·5	145·5	145·6	148·6	167·1	168·0	211·5
200	42·1	109·5	131·7	139·0	138·7	141·4	160·8	160·5	204·9
150	35·4	101·0	123·7	131·0	130·8	132·8	152·1	152·0	196·5
100	26·4	90·0	112·5	120·2	119·4	121·3	141·3	139·9	185·9
75	20·0	82·8	105·2	113·7	111·9	113·7	133·9	131·1	178·5
50	12·1	73·0	95·3	104·7	101·9	103·9	124·4	120·2	167·2
49	11·7	72·5	94·8	104·3	101·4	103·4	123·9	119·7	166·7
48	11·3	72·0	94·4	103·8	101·0	102·9	123·5	119·2	166·2
47	10·9	71·4	93·9	103·3	100·5	102·4	123·1	118·7	165·7

Druck mm	Benzol	Brom-benzol	Benz-aldehyd	Phenol	Anilin	Benzo-nitril	Benzyl-alkohol	Nitro-benzol	Benzoë-säure
46	10·5°	70·9°	93·4°	102·8°	100·0°	101·9°	122·6°	118·2°	165·2°
45	10·1	70·4	92·9	102·3	99·5	101·4	122·2	117·6	164·7
44	9·6	69·9	92·4	101·8	99·0	100·8	121·7	117·1	164·1
43	9·2	69·4	91·8	101·3	98·5	100·2	121·2	116·9	163·6
42	8·8	68·9	91·3	100·8	97·9	99·7	120·7	116·0	163·0
41	8·3	68·3	90·7	100·3	97·4	99·1	120·2	115·5	162·5
40	7·8	67·7	90·1	99·8	96·9	98·5	119·6	114·9	161·9
39	7·4	67·1	89·5	99·2	96·4	97·9	119·1	114·3	161·3
38	6·9	66·5	88·8	98·7	95·8	97·3	118·5	113·7	160·8
37	6·4	65·9	88·2	98·1	95·2	96·7	117·9	113·1	160·1
36	5·9	65·3	87·6	97·6	94·6	96·1	117·3	112·5	159·5
35	5·4	64·7	86·9	97·0	94·0	95·5	116·7	111·8	158·9
34	4·9	64·0	86·2	96·4	93·4	94·8	116·1	111·1	158·2
33	4·4	63·3	85·6	95·8	92·8	94·2	115·4	110·4	157·6
32	—	62·6	84·9	95·1	92·2	93·5	114·8	109·7	156·9
31	—	61·9	84·2	94·5	91·6	92·8	114·1	108·9	156·2
30	—	61·2	83·5	93·8	90·9	92·1	113·4	108·2	155·5
29	—	60·5	82·8	93·1	90·2	91·3	112·7	107·4	154·7
28	—	59·7	82·1	92·4	89·4	90·5	112·0	106·5	153·8
27	—	58·9	81·3	91·7	88·7	89·7	111·3	105·7	153·1
26	—	58·1	80·5	91·0	87·9	88·9	110·5	104·8	152·3
25	—	57·3	79·7	90·2	87·2	88·0	109·7	103·9	151·4
24	—	56·4	78·9	89·4	86·3	87·1	108·0	103·0	150·5
23	—	55·5	78·0	88·5	85·5	86·1	108·1	102·1	149·6
22	—	54·6	77·1	87·6	84·7	85·1	107·2	101·1	148·6
21	—	53·7	76·2	86·7	83·7	84·1	106·3	100·1	147·6
20	—	52·8	75·2	85·8	82·8	83·0	105·3	99·1	146·5
19	—	51·9	74·2	84·8	81·8	81·9	104·3	98·0	145·5
18	—	50·9	73·2	83·8	80·8	80·8	103·3	96·9	144·3
17	—	49·9	72·0	82·7	79·7	79·6	102·2	95·7	143·1
16	—	48·8	70·9	81·6	78·5	78·4	101·1	94·4	141·8
15	—	47·7	69·6	80·5	77·2	77·1	99·9	93·1	140·5
14	—	46·5	67·3	79·2	75·8	75·7	98·7	91·8	139·1
13	—	45·3	66·9	77·8	74·3	74·2	97·3	90·3	137·6
12	—	43·9	65·4	76·6	72·7	72·6	95·8	88·8	136·0
11	—	42·3	63·8	75·1	71·0	71·0	94·2	87·2	134·4
10	—	40·6	62·0	73·5	69·2	69·1	92·6	85·4	132·5
9	—	38·8	60·1	71·8	67·3	67·1	90·7	83·5	130·4
8	—	36·9	58·0	69·9	65·2	64·9	88·8	81·5	128·2
7	—	34·8	55·7	67·8	62·9	62·5	86·5	79·1	125·2
6	—	32·5	53·0	65·3	60·5	59·9	83·9	76·1	121·2
5	—	29·8	50·1	62·5	57·9	56·9	80·8	72·9	—
4	—	26·3	46·6	59·3	55·0	53·8	77·2	69·2	—
3	—	22·3	42·5	55·8	51·8	50·0	72·9	64·9	—
2	—	17·5	37·2	51·5	47·9	45·3	67·8	59·8	—
1	—	10·9	29·3	44·8	43·1	38·4	60·9	53·1	—

Ein erster Blick auf die vorstehende Tabelle 67 bietet uns sofort ein hervorragendes Interesse. Vergleichen wir die innegehaltene Ordnung nach der Höhe der Siedepunkte bei 760 mm Druck mit der Ordnung, die sich ergeben würde, wenn wir die Siedepunkte bei 6 mm Druck, d. h. bei einem Drucke, für welchen auch noch der Siedepunkt der Benzoësäure bestimmt werden konnte, zu Grunde legen würden, so ergiebt sich folgende Verschiebung:

	760 mm		6 mm
Benzol	80·3°	Benzol	— °
Brombenzol	155·5	Brombenzol	32·5
Benzaldehyd	178·3	Benzaldehyd	53·0
Phenol	181·4	Benzonitril	59·9
Anilin	183·9	Anilin	60·5
Benzonitril	190·6	Phenol	65·3
Benzylalkohol	205·0	Nitrobenzol	76·1
Nitrobenzol	208·3	Benzylalkohol	83·9
Benzoësäure	249·0	Benzoësäure	121·2

Das heisst also, eine ganze Reihe dieser Stoffe zeigen Siedekurven, die einander durchschneiden. Die des Benzonitrils wird von der des Phenols und Anilins durchschnitten; ebenso durchschneiden sich Phenol und Anilin selbst; desgleichen durchschneiden sich die Kurven des Benzylalkohols und Nitrobenzols.

Bisher war ein solches Durcheinandergehen zweier Siedekurven nur am Benzol und Äthylalkohol bekannt, und diese Thatsache gerade ist es gewesen, die uns veranlasste, den Alkohol mit in den Bereich unserer Studien zu ziehen; nun erweisen unsere Beobachtungen, dass auch bei chemisch nahe verwandten Stoffen diese Erscheinung häufig, — von 9 untersuchten Substanzen durchschneiden sich 5, — auftritt.

IV. Teil.

In Gemeinschaft mit C. Wichrowski und Th. Tesse.

Anilin und Anilinderivate.

Die im folgenden Teile zu behandelnden Stoffe, das Anilin und seine Derivate, wurden gewählt, weil deren Siedepunkte nach den Angaben in der Litteratur besonders auffallende Verhältnisse zeigen.

Es werden für das einmal und das zweimal methylierte Produkt die Siedepunkte gleich hoch angegeben, der Siedepunkt des Monoäthylanilins soll um rund 10° höher liegen, als diese, und das Diäthylanilin soll seinerseits dann wieder um rund 10° höher sieden, als das Monoäthylderivat. Diese auffallende Erscheinung lud offenbar zu einer Prüfung des Verhaltens bei verschiedenen Drucken ein und ward somit für die Wahl gerade dieser Stoffe massgebend.

Da ich schon im vorhergehenden Teil die Beobachtungen über das Anilin mitgeteilt habe, so kann hier darauf verzichtet werden, und will ich gleich die von mir und C. Wichrowski für das einfach und zweifach methylierte Anilin erhaltenen Zahlen folgen lassen.

Tabelle 26. Methylanilin und Dimethylanilin.

Druck mm	Methylanilin Temp.	Dimethylanilin Temp.	Druck mm	Methylanilin Temp.	Dimethylanilin Temp.	Druck mm	Methylanilin Temp.	Dimethylanilin Temp.
1	46·8°	41·1°	23	95·4	90·5	45	110·1	105·6
2	54·8	48·6	24	96·3	91·4	46	110·6	106·2
3	60.4	54·1	25	97·2	92·3	47	111·1	106·7
4	64·3	58·3	26	98·0	93·1	48	111·6	107·2
5	67·7	61·6	27	98·8	94·0	49	112·0	107·7
6	70·5	64·5	28	99·6	94·8	50	112·5	108·2
7	73·1	67·0	29	100·3	95·6	75	122·5	118·3
8	75·3	69·2	30	101·1	96·3	100	129·8	125·7
9	77·4	71·2	31	101·7	97·1	150	140·9	137·1
10	79·2	73·1	32	102·5	97·8	200	149·3	146·0
11	80·9	74·9	33	103·2	98·4	250	156·0	153·4
12	82·6	76·7	34	103·9	99·1	300	161·9	159·5
13	84·1	78·3	35	104·6	99·7	350	167·0	164·5
14	85·5	79·8	36	105·2	100·4	400	171·3	169·2
15	86·9	81·3	37	105·8	101·0	450	175·2	173·6
16	88·1	82·7	38	106·4	101·6	500	179·0	177·4
17	89·4	84·0	39	107·0	102·2	550	182·4	180·7
18	90·5	85·2	40	107·6	102·8	600	185·5	183·9
19	91·6	86·4	41	108·1	103·4	650	188·4	187·0
20	92·0	87·5	42	108·6	104·0	700	191·2	189·9
21	93·6	88·5	43	109·1	104·5	760	193·8	193·1
22	94·5	89·5	44	109·6	105·1			

Die in Gemeinschaft mit T. Tesse ausgeführten Bestimmungen an den äthylierten Anilinen ergaben das folgende Resultat.

Tabelle 27. Äthyl- und Diäthylanilin.

Druck mm	Äthylanilin Temp.	Diäthylanilin Temp.	Druck mm	Äthylanilin Temp.	Diäthylanilin Temp	Druck mm	Äthylanilin Temp.	Diäthylanilin Temp.
1	49·0		23	100·7	110·3°	45	116·5	126·0
2	57·8	63·2	24	101·6	111·3	46	117·1	126·5
3	63·9	70·0	25	102·5	112·2	47	117·6	127·0
4	68·5	75·2	26	103·4	113·1	48	118·2	127·5
5	72·0	79·3	27	104·3	114·0	49	118·7	128·1
6	74·8	82·5	28	105·1	114·9	50	119·1	128·6
7	77·4	85·2	29	105·9	115·7	75	129·1	139·2
8	79·8	87·6	30	106·7	116·4	100	136·8	147·3
9	81·9	89·8	31	107·5	117·2	150	148·4	159·2
10	83·8	91·9	32	108·3	117·9	200	156·9	168·2
11	85·6	93·9	33	109·0	118·6	250	163·8	175·3
12	87·2	95·8	34	109·7	119·3	300	169·8	181·5
13	88·8	97·5	35	110·4	120·0	350	175·0	187·0
14	90·3	99·2	36	111·1	120·6	400	179·5	191·5
15	91·7	100·7	37	111·8	121·3	450	183·6	195·6
16	93·0	102·1	38	112·4	121·9	500	187·5	199·4
17	94·2	103·5	39	113·0	122·5	550	191·0	202·8
18	95·4	104·8	40	113·6	123·1	600	194·5	206·0
19	96·5	106·0	41	114·3	123·7	650	197·5	209·2
20	97·6	107·2	42	114·9	124·3	700	200·7	212·4
21	98·7	108·3	43	115·5	124·8	760	204·0	215·5
22	99·7	109·3	44	116·0	125·4			

Vergleichen wir nun die unterschiedlichen Anilinderivate mit dem Anilin selbst, so kommen wir zu folgendem eigentümlichen Bilde:

Tabelle 28. Anilin, Methyl- und Dimethylanilin.

Druck	Anilin	Methylanilin	Differenz	Dimethylanilin	Differenz
760mm	183·8°	193·8°	10·0	193·1°	9·3
700	181·0	191·2	10·2	189·9	8·9
650	178·3	188·4	10·1	187·0	8·7
600	175·4	185·5	10·1	183·9	8·5
550	172·2	182·4	10·2	180·7	8·5
500	168·8	179·0	10·2	177·4	8·6
450	165·1	175·2	10·1	173·6	8·5
400	161·2	171·3	10·1	169·2	8·0
350	157·0	167·0	10·0	164·5	7·5
300	151·9	161·9	10·0	159·5	7·6
250	146·0	156·0	10·0	153·4	7·4
200	139·3	149·3	10·0	146·0	6·7
150	130·9	140·9	10·0	137·1	6·2
100	119·8	129·8	10·0	125·7	5·9
75	112·6	122·5	9·9	118·3	5·7
50	102·5	112·5	10·0	108·2	5·7
40	97·5	107·6	10·1	102·8	5·3
30	91·1	101·1	10·0	96·3	5·2
25	87·2	97·2	10·0	92·3	5·1
20	82·6	92·6	10·0	87·5	4·9
15	76·8	86·9	10·1	81·2	4·4
10	69·1	79·2	10·1	73·1	4·0
5	57·9	67·7	9·8	61·6	3·7

Tabelle 29. Anilin, Äthyl- und Diäthylanilin.

Druck	Anilin	Äthylanilin	Differenz	Diäthylanilin	Differenz
760 mm	183·8°	204·0°	20·2	215·5°	31·7
700	181·0	200·7	19·7	212·4	31·4
650	178·3	197·5	19·2	209·2	30·9
600	175·4	194·5	19·1	206·0	30·6
550	172·2	191·0	18·8	202·8	30·6
500	168·8	189·5	18·7	199·4	30·6
450	165·1	183·6	18·5	195·6	30·5
400	161·2	179·5	18·3	191·5	30·3
350	157·0	175·0	18·0	187·0	30·0
300	151·9	169·8	17·9	181·5	29·3
250	146·0	163·8	17·8	175·3	29·3
200	139·3	156·9	17·6	168·2	28·9
150	130·9	148·4	17·5	159·2	28·3
100	119·8	136·8	17·0	147·3	27·5
75	112·6	129·1	16·5	139·2	26·6
50	102·5	119·1	16·6	128·6	26·1
40	97·5	113·6	16·1	123·1	25·6
30	91·1	106·7	15·6	116·4	25·3
25	87·2	102·5	15·3	112·2	25·0
20	82·6	97·6	15·0	107·2	24·6
15	76·8	91·7	14·9	100·7	23·9
10	69·1	83·8	14·7	91·9	22·8
5	57·9	72·0	14·1	79·5	21·4

Oder abgesehen von dem Diäthylanilin, das wegen seines hohen Siedepunktes die Einheitlichkeit des Bildes nur stören würde, erhalten wir folgende Gruppierung:

Tabelle 30.

Druck	Anilin	Diff.	Dimethyl-anilin	Diff.	Methylanilin	Diff.	Äthylanilin
760 mm	183·8°	9·3	193·1°	0·7	193·8°	10·2	204·0°
600	175·4	8·5	183·9	1·6	185·5	9·0	194·5
400	161·2	8·0	169·2	2·1	171·3	8·2	179·5
200	139·3	6·7	146·0	3·3	149·3	7·6	156·9
100	119·8	5·9	125·7	4·1	129·8	7·0	136·8
50	102·5	5·7	108·2	4·3	112·5	6·6	119·1
15	76·8	4·4	81·2	5·7	86·9	4·8	91·7
5	57·9	3·7	61·6	6·1	67·7	4·3	72·0

die sich, graphisch skizziert, folgendermassen ausnehmen würde:

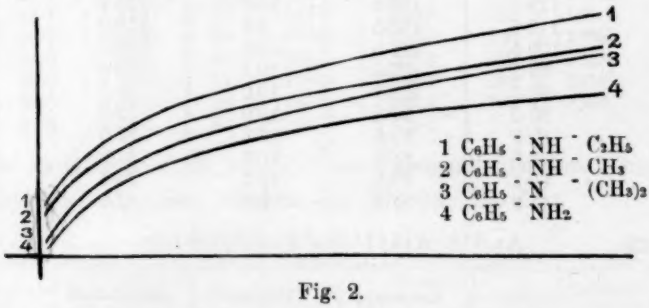


Fig. 2.

Wie die Zahlen und Zeichnung lehren, nähern sich die Kurven des Anilins und Dimethylanilins bei sinkendem Druck, die der beiden Methylderivate bei steigendem Druck, und die des einmal methylierten und einmal äthylierten Produktes wieder bei sinkendem Druck, und thatsächlich wird der Siedepunkt des einmal methylierten Anilins durch Eintritt der zweiten CH_3-Gruppe nicht unerheblich, bei 5 mm Druck z. B. um 6° herabgesetzt.

Ja die Kurve des Dimethylanilins würde, wenn wir die Beobachtung über ein weiteres Intervall ausgedehnt hätten, zweifellos auch noch diejenige des Anilins durchschnitten haben, wie sie bei höherem Druck die des einfachmethylierten Derivates schneiden würde. Wir sehen also, dass die Siedepunkte des Anilins und seiner Derivate gegen die Änderung der gleichen Grösse, nämlich des Druckes, auch bei gleichem Betrage desselben, sich in durchaus verschiedenem Sinne ändern; bald nähern sich die Siedepunkte, bald bleiben sie für den ganzen Verlauf der Siedekurve gleich entfernt, bald wächst die Entfernung bei Ver-

minderung des Druckes. Wenn das bei so nahe verwandten chemischen Individuen der Fall ist, so ist es klar, wie geringe Bedeutung den Beziehungen, die man zwischen der chemischen Zusammensetzung und den Siedepunkten der Stoffe glaubte aufgefunden zu haben, beizumessen ist, da man diese Beziehungen zwischen Konstitution und Siedepunkt nur für irgend einen beliebigen Druck, den von 760 mm, aufzusuchen gewohnt ist.

V. Teil.

In Gemeinschaft mit Th. Tesse.

Acetophenon, Methylbenzoat, Benzoylchlorid.

Die in dem Vorhergehenden berührte Bedeutung, die das Festlegen der Siedekurve für die Lehre von den Siedepunktsregelmässigkeiten hat, führte uns dazu, eine solche an einem bestimmten Beispiel zu prüfen. Die Wahl fiel auf die von H. Schröder aufgestellte Regel[1]), dass die eintretenden Gruppen CO^-CH_3, COO^-CH_3 und $COCl$ den gleichen Einfluss auf den Siedepunkt hätten.

Schröder glaubte, diese Regel aus der folgenden Tabelle beweisen zu können.

	Siedepunkt
1. Methylmethylketon, CH_3COCH_3 (Aceton)	56·3°
Methylacetat, CH_3COOCH_3	56·3°
Acetylchlorid, CH_3COCl	55—56°
2. Äthylmethylketon, $C_2H_5COCH_3$	79·5—81°
Methylpropionat, $C_2H_5COOCH_3$	79·9°
Propionylchlorid, C_2H_5COCl	79·5°
3. Propylmethylketon, $C_3H_7COCH_3$	102—105°
Methylbutyrat, $C_3H_7COOCH_3$	102·3°
Butyrylchlorid, C_3H_7COCl	101·0°
4. Isopropylmethylketon, $C_3H_7COCH_3$	93—94°
Methylisobutyrat, $C_3H_7COOCH_3$	93°
Isobutyrylchlorid, C_3H_7COCl	92·5°
5. Methylisovalerat, $C_4H_9COOCH_3$	116·7°
Isovalerylchlorid, C_4H_9COCl	115·4°
6. Phenylmethylketon, $C_6H_5COCH_3$	199—200°
Benzoësäuremethylester, $C_6H_5COOCH_3$	199·2°
Benzoylchlorid, C_6H_5COCl	198·7°

Nach dieser Tabelle ist die Übereinstimmung der Siedepunkte keine absolute, vielmehr sieden in fast allen Fällen die Ketone um ein

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1312 (1883).

weniges höher. Diese Beobachtung findet sich auch, mit Ausnahme des Phenylketons, bezogen auf Benzoësäureäthyläther, in einer zweiten kleinen Tabelle, die Schröder, Seite 1314 der angeführten Stelle bringt, bestätigt, bei welcher er bemerkt, dass für die dort aufgeführten Stoffe die beobachtete Regelmässigkeit keine rechte Geltung habe.

Für unsere Untersuchung wählten wir, mit Rücksicht auf die früher beobachteten Benzolderivate und der bequemliegenden Siedepunkte wegen, die untenstehenden Stoffe, weil dieselben dazu noch Beobachtungen bei möglichst tiefen Drucken zulassen.

	Siedepunkte K. u. T.
Phenylmethylketon (Acetophenon)	201·5°
Benzoësäuremethylester	197·5
Benzoylchlorid	197·1

Die schon oben berührte Eigentümlichkeit, dass die Ketone etwas höher sieden als die Methylester und die Chloranhydride, fanden wir bei unseren Beobachtungen in noch erheblicherem Masse bestätigt. Während die Siedepunkte bei 760 mm des Methylesters und des Benzoylchlorids in der That bis auf 0·4° zusammenfallen, siedet das Keton um 4·4° höher als das Chloranhydrid, so dass von einer genauen Gültigkeit der Schröderschen Regel, bei diesen Stoffen wenigstens, nicht gesprochen werden kann.

Wenn auch das Phenylmethylketon sich nicht gerade sehr gut bearbeiten liess, so dürften wir doch unseres Siedepunktes bei 760 mm ziemlich sicher sein. Einmal sprach für die Reinheit des angewandten Präparates der Schmelzpunkt, der höher als der von Friedel und Balsohn[1]) angegebene gefunden wurde, und diese geben ihrerseits den Siedepunkt wiederum etwas höher an als Popoff[2]), auf den sich Schröder stützt.

Zweitens wurde behufs anderer Zwecke von mir und von v. Wirkner eine Anzahl von Siedepunktsbestimmungen mit Phenylmethylketon vorgenommen. Es handelte sich bei dieser Arbeit um eine Prüfung der Wirksamkeit der verschiedenen Siederohre und Kolonnenapparate. Bei den sieben ausgeführten Bestimmungsreihen wurde stets der Siedepunkt red. über 201° gefunden. Weiter sind von mir, in Gemeinschaft mit Tesse, ebenfalls vier solche Bestimmungsreihen ausgeführt worden, bei

---

[1]) Bull. Soc. Chim. (2) **35**, 54 (1881).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 720 (1871). Eine Schmelzpunktsangabe findet sich bei Popoff nicht.

denen der Siedepunkt zwischen 201·4° und 201·7° gefunden wurde[1]). Der niedere Siedepunkt 201·4° wurde für das, in dem von mir angegebenen Vakuumapparat, zum zweiten Male destillierte Produkt gefunden, welches den höchsten Schmelzpunkt 19·2° zeigte. Jener Schmelzpunkt konnte durch Abschleudern der Krystalle noch um 0·3°, d. h. bis auf 19·5° erhöht werden. Ich glaube also, dass wir den Siedepunkt kaum zu hoch gefunden haben werden. Die beiden Siedepunkte für den Ester und für das Chloranhydrid haben wir dagegen niederer, als Schröder in seiner Tabelle angiebt, gefunden. Daraus resultiert denn, dass die Differenz zwischen den als gleich vorausgesetzten Siedepunkten einen etwas erheblicheren Wert, nämlich etwa 4°, annimmt.

Die unerfreulichen Eigenschaften des Benzoylchlorides liessen es wünschenswert erscheinen, die Resultate auf ihre Stichhaltigkeit hin noch einer besonderen Prüfung zu unterziehen. Dies geschah in der Weise, dass die Beobachtungen mit der Quecksilberpumpe bis auf etwa 45 mm Druck ausgedehnt wurden; die mit der Wasserpumpe wurden bis 17 mm herab angestellt. Es lagen also für das Intervall 17—45 mm zwei verschiedene, in den beiden verschiedenen Apparaten ausgeführte, vollständige Beobachtungsreihen vor, die dann wieder, wie früher, durch Eintragen der späteren Beobachtungen in die aus den ersten Zahlen im grossen Massstabe konstruierte Kurve miteinander verglichen wurden. Der Vergleich ergab folgendes Bild:

Tabelle 31.

Benzoylchlorid.

Druck	Temperatur beob.	Temperatur abgel.	Differenz	Druck	Temperatur beob.	Temperatur abgel.	Differenz
17·6mm	85·4°	85·62°	0·22	22·5mm	90·7°	90·79°	0·09
17·9	86·0	86·00	0·0	23·2	91·4	91·40	0·0
18·1	86·2	86·21	0·01	23·9	92·1	92·05	— 0·05
18·5	86·4	86·69	0·29	24·3	92·3	92·40	0·1
18·9	87·0	87·15	0·15	24·6	92·7	92·70	0·0
19·4	87·5	87·70	0·20	25·1	93·0	93·10	0·1
19·5	87·8	87·80	0·0	25·5	93·6	93·50	— 0·1
20·0	88·2	88·31	0·11	26·3	94·1	94·15	0·05
20·4	88·6	88·71	0·11	27·0	94·7	94·73	0·03
20·7	88·9	89·02	0·12	27·0	94·8	94·73	— 0·05
21·2	89·4	89·53	0·13	27·8	95·5	95·38	— 0·12
21·2	89·5	89·53	0·03	27·9	95·4	95·45	0·05
21·8	90·1	90·12	0·02	28·3	95·9	95·75	— 0·15
21·9	90·1	90·21	0·11	28·3	96·2	96·18	— 0·02
22·4	90·7	90·70	0·0	29·0	96·4	96·31	— 0·09

[1]) Die von mir in Wien, Verhandl. d. Ges. deutscher Naturforscher und Ärzte Teil II, 1. Hälfte, S. 77, angegebenen, waren nur vorläufige Resultate.

Druck	Temperatur beob.	Temperatur abgel.	Differenz	Druck	Temperatur beob.	Temperatur abgel.	Differenz
29·6mm	96·8°	96·77°	— 0·03	35·1mm	100·8°	100·74°	— 0·06
29·9	97·0	97·01	0·01	35·7	101·2	101·21	0·01
30·1	97·2	97·21	0·01	36·5	101·7	101·68	— 0·02
30·8	97·6	97·69	0·09	37·2	102·1	102·12	0·02
30·9	97·8	97·78	— 0·02	37·9	102·6	102·58	— 0·02
31·2	98·0	97·99	— 0·01	38·5	103·1	102·98	— 0·12
31·9	98·5	98·50	0·0	38·6	103·1	103·10	0·0
32·0	98·6	98·57	— 0·03	39·3	103·5	103·49	— 0·01
32·5	99·1	98·94	— 0·16	40·2	104·0	104·03	0·03
33·3	99·5	99·51	0·01	40·6	104·3	104·28	— 0·02
33·6	99·9	99·72	— 0·18	41·2	104·6	104·64	0·04
34·0	100·0	100·00	0·0	42·0	105·1	105·12	0·02
34·5	100·4	100·34	— 0·06	42·8	105·5	105·50	0·0
34·9	100·6	100·60	0·0			Mittel:	0·06

Wie man sieht, lassen sich unter Anwendung der geeigneten Vorsichtsmassregeln[1]) auch mit so empfindlichen Stoffen, wie es Benzoylchlorid ist, recht gut übereinstimmende Zahlen erzielen; ich betone jedoch noch einmal, dass eine solche weitgehende Übereinstimmung nur innerhalb eines Intervalles möglich ist, in welchem einer Änderung der einen Grösse eine solche etwa gleichen Umfanges der anderen entspricht, denn wenn 0·2 mm Druckänderung 5° Temperaturänderung entsprechen, oder 50 mm Druck 2° Temperaturänderung, kann natürlich von einem, auch nur annähernd gleichartigen Übereinstimmen nicht die Rede sein. Eine ebensolche Prüfung der Beobachtungen am Methylester ergab ein gleich befriedigendes Resultat, weniger günstig fiel dieselbe beim Keton aus, da sich der Bestimmung dort nicht unerhebliche Schwierigkeiten durch unregelmässiges Sieden in den Weg stellten.

Die Beobachtungen ergaben folgendes Resultat:

Tabelle 32.

Druck	Acetophenon	Methylbenzoat	Benzoylchlorid	Druck	Acetophenon	Methylbenzoat	Benzoylchlorid
1	—	43·0	38·6	11	81·0	79·1	75·7
2	50·2	50·7	46·8	12	82·7	80·8	77·5
3	56·0	56·1	52·1	13	84·4	82·4	79·1
4	61·0	60·6	56·7	14	85·9	83·9	80·7
5	65·0	64·4	60·5	15	87·3	85·5	82·1
6	68·4	67·7	63·8	16	88·6	86·8	83·4
7	71·6	70·6	66·8	17	89·9	88·1	84·7
8	74·4	73·1	69·4	18	91·2	89·3	86·0
9	76·7	75·3	71·7	19	92·3	90·5	87·2
10	79·0	77·3	73·8	20	93·4	91·6	88·2

[1]) Vergl. Spannkraftmessungen II, 1. Hälfte, 209.

Druck	Acetophenon	Methylbenzoat	Benzoylchlorid	Druck	Acetophenon	Methylbenzoat	Benzoylchlorid
21	94·4	92·6	89·3	44	111·4	109·4	106·2
22	95·5	93·5	90·2	45	112·0	110·0	106·7
23	96·4	94·5	91·2	46	112·5	110·5	107·3
24	97·3	95·4	92·1	47	113·1	111·0	107·8
25	98·2	96·3	93·1	48	113·6	111·5	108·3
26	99·1	97·2	93·9	49	114·2	112·0	108·9
27	100·0	98·0	94·8	50	114·7	112·6	109·4
28	100·8	98·9	95·6	75	125·2	122·9	119·9
29	101·6	99·7	96·3	100	133·2	130·8	128·0
30	102·4	100·5	97·2	150	145·1	142·5	139·7
31	103·2	101·3	97·9	200	154·1	151·4	148·9
32	103·9	102·0	98·6	250	161·4	158·6	156·2
33	104·6	102·8	99·4	300	167·6	164·8	162·5
34	105·3	103·4	100·1	350	172·7	169·9	167·7
35	106·0	104·1	100·7	400	177·7	174·7	172·7
36	106·5	104·7	101·4	450	182·0	178·8	177·0
37	107·3	105·4	102·1	500	185·7	182·4	180·9
38	107·9	106·0	102·7	550	189·3	185·9	184·5
39	108·5	106·6	103·3	600	192·5	188·9	187·8
40	109·1	107·2	103·9	650	195·7	192·0	191·0
41	109·7	107·8	104·5	600	198·5	194·5	193·8
42	110·3	108·3	105·1	760	201·5	197·5	197·1
43	110·9	108·9	105·6				

Vergleichen wir diese Ergebnisse in einer kleinen Tabelle, so findet sich folgendes:

Tabelle 33.

Druck	Acetophenon	Diff.	Benzoylchlorid	Diff.	Methylbenzoat	Diff.	Acetophenon
760 mm	201·5	4·4	197·1	0·4	197·5	4·0	201·5
600	192·5	4·7	187·8	1·1	188·9	3·6	192·5
400	177·7	5·0	172·7	2·0	174·7	3·0	177·7
200	154·1	5·2	148·9	2·5	151.4	2·7	154·1
100	133·2	5·2	128·0	2·8	130·8	2·4	133·2
50	114·7	5·3	109·4	3·2	112·6	2·3	114·7
25	98·2	5·1	93·1	3·2	96·3	1·9	98·2
10	79·0	5·2	73·8	3·5	77·3	1·7	79·0

Auf den ersten Blick zeigen diese Zahlen, dass die Schrödersche Regel für wechselnde Drucke nicht stichhaltig ist.

Zwar verlaufen die Siedekurven des Ketons und des Chloranhydrides nahezu parallel, d. h. der Siedepunkt wird in gleicher Weise und um nahezu den gleichen Betrag geändert, ob eine CH_3-Gruppe oder ein Cl in der Molekel vorhanden ist,

$$C_6H_5.CO—CH_3 \qquad C_6H_5.CO—Cl$$

gleichgültig bei welchem Druck beobachtet wird. Dagegen gehen die Siedekurven des gemischten Esters und des Chloranhydrides mit sinkendem Druck deutlich auseinander. Während bei 760 mm der Eintritt des $COOCH_3$ und des $COCl$ in den Benzolrest C_6H_5 den Siedepunkt

fast in gleicher Weise beeinflusst, nämlich nur um 0·4° differierend, wächst bei 10 mm der Unterschied auf 3·5°. Das Umgekehrte findet zwischen dem Methylbenzoat und dem Keton statt; hier nähern sich die Kurven bei sinkendem Drucke deutlich. Bei 760 mm beträgt die Differenz 4·0°, bei 10 mm nur noch 1·7°. Bei einer Fortsetzung der Kurven würde also diejenige des Methylbenzoats sowohl die des Benzoylchlorids als auch die des Acetophenons schneiden, und zwar die des Benzoylchlorids bei einem Drucke über 760 mm, und unter 10 mm die des Acetophenons. In der That haben unsere Beobachtungen auch ergeben, dass ein solches Durchschneiden zwischen Methylbenzoat und Acetophenon stattfindet. Denn während das Acetophenon bei 760 mm nur 4·0° höher siedet als der Ester, haben wir gefunden: bei 2 mm Acetophenon 50·2°, Methylbenzoat 50·7, also 0·5° niederer; bei 1·5 mm Acetophenon 46·5, der Ester 47·2°, also auch hier das Keton 0·7° niederer.

Wir haben diese Werte in die vergleichende Tabelle jedoch nicht aufgenommen, weil wir uns unserer Zahlen für Acetophenon, bei niederen Drucken besonders, nicht genügend sicher fühlten. Ein Vergleich derselben mit dem Methylester einerseits, mit dem Chloranhydrid andererseits, lässt vielmehr vermuten, dass die Zahlen zu niedrig gefunden sind, dass demnach der Schnittpunkt der Kurven thatsächlich tiefer liegt, als er von uns gefunden wurde. An dem Gesamtresultat, das wir unten durch die kleine Kurventafel in graphischer Darstellung geben, ändert das natürlich nichts.

Fig. 3.

Die obige Kurventafel und der Vergleich der Siedepunktsdifferenzen dieser drei Stoffe bei den verschiedenen Drucken giebt also wiederum einen Beweis für die geringe Bedeutung, die wenigstens einem Teile

der bisher beobachteten Siedepunktsregelmässigkeiten zukommt; denn wir wiederholen es, solchen Regelmässigkeiten könnte nur ein Wert zustehen, wenn sie in dem ganzen Verlauf der Siedekurven zum Ausdruck gelangten; sowie, wie wir hier sahen, dies nicht der Fall ist, lohnt ein Aufsuchen derselben die aufgewandte Arbeit nicht.

VI. Teil.

In Gemeinschaft mit E. Toennies.

Toluol und Stellungsisomere.

Den bisher untersuchten Stoffen sollen nunmehr im besonderen Stellungsisomere angereiht werden, um zu prüfen, ob der Einfluss, welchen gleiche Druckabnahme auf die Siedetemperaturabnahme ausübt, für Stellungsisomere der gleiche ist, oder mit anderen Worten, ob das Volta-Daltonsche Gesetz für Stellungsisomere Geltung hat.

Gewählt wurden als zu untersuchende Stoffe:

Toluol, $C_6H_5CH_3$,

o-Kresol, *m*-Kresol, *p*-Kresol } $C_6H_4(CH_3)OH$,

o-Toluidin, *m*-Toluidin, *p*-Toluidin } $C_6H_4(CH_3)NH_2$,

o-Dimethyltoluidin, *p*-Dimethyltoluidin } $C_6H_4(CH_3)N(CH_3)_2$,

o-Nitrotoluol, *p*-Nitrotoluol } $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$.

Im allgemeinen wurden diese Stoffe neben der Möglichkeit Stellungsisomere zu untersuchen, gewählt, weil sie sich als chemische Individuen eng an die früher studierten Benzol- und Anilinderivate anschliessen. Im besonderen fiel die Wahl auf das Toluol wegen seiner Eigenschaft als eines methylierten Benzols, auf Kresol, Toluidin und Nitrotoluol, weil die entsprechenden Benzolderivate: Phenol, Anilin und Nitrobenzol bereits untersucht, und von den beiden ersten alle drei Stellungsisomere erhältlich waren. Die Dimethyltoluidine wurden im besonderen deshalb gewählt, weil ganz abnormer Weise, worauf mich Herr Prof. Brühl freundlichst aufmerksam machte, der Siedepunkt der Ortho-Verbindung um 25° tiefer liegt als der der Para-Verbindung, und weil in diesem Falle der Eintritt der beiden Methylgruppen den Siedepunkt des entsprechenden Toluidins um 15° herabsetzt, während bei der Para-Verbindung durch Eintritt der gleichen Atomgruppen der Siedepunkt um 9° erhöht wird.

Über die von uns erhaltenen Werte für das Toluol haben wir uns bereits oben ausgesprochen. Da das Toluol aber auch schon von Mangold[1]) bestimmt worden ist, so sind wir in der Lage, noch ein weiteres Kriterium für den Grad der Genauigkeit unserer Zahlen beizubringen.

Tabelle 34.

Toluol.

Druck	Kahlbaum u. Toennies	Mangold	Differenz	Druck	Kahlbaum u. Toennies	Mangold	Differenz
30mm	25·8°	25·8°	0°	48mm	35·4°	—	—
31	26·4	26·4	0	49	35·8	—	—
32	27·1	27·1	0	50	36·3	—	—
33	27·7	27·7	0	75	45·2	45·2°	0°
34	28·3	28·3	0	100	51·8	51·8	0
35	28·8	28·9	0	150	62·0	61·8	— 0·2
36	29·4	29·4	0	200	69·6	69·9	— 0·3
37	30·0	30·0	0	250	75·9	75·7	+ 0·2
38	30·5	30·5	0	300	80·9	80·9	0
39	31·1	31·0	+ 0·1	350	85·5	85·5	0
40	31·6	31·5	+ 0·1	400	89·7	89·4	— 0·3
41	32·1	32·0	+ 0·1	450	93·2	93·0	+ 0·2
42	32·6	32·5	+ 0·1	500	96·5	96·8	— 0·3
43	33·1	33·0	+ 0·1	550	99·4	99·4	0
44	33·5	33·5	0	600	102·5	102·5	0
45	34·0	33·9	— 0·1	650	105·3	105·2	+ 0·1
46	34·5	—	—	700	107·8	107·8	0
47	34·9	—	—	760	100·4	100·5	— 0·1

Für *p*- und *m*-Kresol wurden zunächst folgende Werte gefunden:

Tabelle 35.

Druck	*p*-Kresol	*m*-Kresol	Differenz	Druck	*p*-Kresol	*m*-Kresol	Differenz
10mm	88·6°	88·0°	+ 0·6°	55mm	123·6°	123·3°	+ 0·3°
12	91·7	91·3	0·4	60	125·6	125·3	0·3
14	94·8	94·2	0·6	75	131·0	130·7	0·3
16	97·5	96·7	0·8	100	138·4	138·3	0·1
18	99·8	99·2	0·6	150	149·4	149·5	— 0·1
20	101·8	101·2	0·7	200	157·7	157·7	0
22	103·7	103·1	0·6	250	164·5	164·2	+ 0·3
24	105·4	105·0	0·4	300	170·0	169·8	0·2
26	107·0	106·6	0·4	350	175·2	174·9	0·3
28	108·6	108·2	0·4	400	179·4	179·1	0·3
30	110·0	109·6	0·5	450	183·4	183·0	0·4
32	111·4	110·9	0·5	500	186·8	186·5	0·3
34	112·8	112·2	0·6	550	190·0	189·6	0·4
36	114·0	113·4	0·6	600	193·0	192·5	0·5
38	115·2	114·6	0·6	650	195·8	195·4	0·4
40	116·4	115·7	0·7	700	198·5	197·8	0·7
45	119·0	118·4	0·6	760	201·1	200·5	0·6
50	121·4	121·0	0·4				

[1]) Sitz.-Ber. der kaiserl. Akad. Wien (math.-nat. Klasse) II **102**, 1093 (1893).

Man wird beim Betrachten der Tabelle 35 keinen Zweifel hegen, dass die beiden Kurven parallel laufen, jedoch scheint der Parallelismus kein vollkommener zu sein. Es scheint dies um so mehr der Fall zu sein, da die Differenz der Siedepunkte beider Kurven überhaupt nur eine sehr geringe ist und im Mittel nur 0·5° beträgt. Bedenkt man nun wieder, dass wir 0·14 auf 0·1, und 0·15 auf 0·2 abrunden, so kann dadurch allein schon sich ein Schwanken der Differenz um 0·2 mm ergeben, was bei einem Gesamtbetrage dieser Differenz von 0·5° 40% des Wertes derselben ausmachen würde. Würde die Differenz der Siedepunkte statt 0·5° z. B. 10·5° betragen, so würde kein Mensch Zweifel an dem Parallelismus der Kurven hegen, und die geringe Annäherung, die die Kurven zeigen, ohne weiteres auf geringe Versuchsfehler zurückführen. Immerhin zeigen sich solche stellenweise Annäherungen der Siedekurven verschiedener Stoffe immer wieder, sowohl bei den unter meiner Leitung ausgeführten Bestimmungen, als auch bei denjenigen anderer Forscher. Es schien infolgedessen doch einmal wichtig, der Frage experimentell näher zu treten: „Sind solche geringfügige Abweichungen von dem normalen Verlauf der Kurve in der Natur der Stoffe begründet, oder aber sind sie die Folgen geringer Versuchsfehler, resp. sind sie etwa Folgeerscheinungen nicht absolut einheitlicher, d. h. in geringem Masse verunreinigter Körper?“ Ist das erste der Fall, sind diese Abweichungen wirklich in der Natur der Stoffe begründet, so müssen sie sich in allen Fällen und mit dem gleichen Betrage wiederfinden; ist das aber nicht der Fall, so werden sich dieselben bei einer neuen Konstruktion nicht in gleicher Weise wiederholen können. Wir haben infolgedessen die beiden Kurven gerade für jenen Teil, in welchem die Abweichungen von der mittleren Differenz den grössten Wert annehmen, nämlich von 50—250 mm, für die beiden Kresole noch einmal auf das sorgfältigste bestimmt, und aus den 102 Beobachtungen für *p*-Kresol II, und 113 für *m*-Kresol II innerhalb dieses Intervalles Kurven im grossen Massstabe konstruiert, die ich in Tabelle 36 mit den zuerst erhaltenen *p*-Kresol I und *m*-Kresol I zugleich mit den Differenzen der einzelnen Beobachtungen, sowie auch mit den Differenzen der beiden Kresole vergleiche.

Die Tabelle lehrt folgendes. Für das *p*-Kresol fallen die in den beiden verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Kurven vollständig zusammen. Wir haben es also offenbar bei dem *p*-Kresol mit einer ausserordentlich reinen Substanz zu thun. Dieses vollständige Zusammenfallen ist aber wiederum ein sprechender Beweis für die Berechtigung und Exaktheit der von uns angewandten Beobachtungs- wie Interpola-

Tabelle 36.

Druck	*p*-Kresol I	*p*-Kresol II	Differenz *p*-Kresol I u. II	*m*-Kresol I	*m*-Kresol II	Differenz *m*-Kresol I u. II	Differenz *p*- u. *m*-Kresol I	Differenz *p*- u. *m*-Kresol II
50mm	121·3°	121·4	— 0·1	121·0	121·1	— 0·1	+ 0·3	+ 0·3
62·5	126·4	126·5	— 0·1	126·2	126·2	0	0·2	0·3
75	131·0	131·0	0	130·7	130·6	+ 0·1	0·3	0·4
87·5	134·8	134·9	— 0·1	134·8	134·6	0·2	0	0·3
100	138·4	138·4	0	138·3	138·1	0·2	0·1	0·3
112·5	141·4	141·5	— 0·1	141·4	141·2	0·2	0	0·3
125	144·4	144·4	0	144·3	144·1	0·2	0·1	0·3
137·5	147·0	147·1	— 0·1	146·9	146·7	0·2	0·1	0·4
150	149·4	149·5	— 0·1	149·5	149·2	0·3	— 0·1	0·3
162·5	151·7	151·7	0	151·6	151·4	0·2	+ 0·1	0·3
175	153·8	153·8	0	153·8	153·6	0·2	0	0·2
187·5	155·8	155·8	0	155·8	155·6	0·2	0	0·2
200	157·7	157·7	0	157·7	157·5	0·2	0	0·2
212·5	159·5	159·5	0	159·5	159·3	0·2	0	0·2
225	161·1	161·1	0	161·2	161·0	0·2	— 0·1	0·1
237·5	162·8	162·8	0	162·8	162·7	0·1	0	0·1
250	164·5	164·5	0	164·2	164·2	— 0·1	+ 0·3	0·2

tionsmethoden, welche beide, wie ja auch die Beobachtung beim Toluol bewiesen hat, mit absolut reinen Stoffen in aussergewöhnlichem Masse exakte und zuverlässige Werte ergeben.

Nicht zusammen fallen die beiden Kurven des *m*-Kresol, sie weichen im Durchschnitt um 0·2 mm von den zuerst erhaltenen Werten ab. Da, wie wir eben am *p*-Kresol nachgewiesen haben, unsere Arbeitsmethoden nicht den Grund dieser Differenz abgeben können, so ist anzunehmen, dass das *m*-Kresol nicht absolut chemisch rein war, und dass die Abweichung sich aus dieser geringen Verunreinigung erklären lässt. Dass das *m*-Kresol thatsächlich ein schwer absolut rein zu erhaltender Körper ist, geht ja aus den verschiedenen Schmelzpunkt-Angaben deutlich hervor, und auch bei unserem offenbar recht reinen Produkte gelang es nicht, Erstarrungs- und Schmelzpunkte zum Decken zu bringen. Wir sahen, dass die mittlere Abweichung zwischen den Siedepunkten beider Kresole 0·5° betrug. Die Abweichung der beiden Bestimmungsreihen des *m*-Kresol beträgt 0·2°; etwa um den gleichen Wert weichen die zuerst beobachteten Differenzen von dem Mittelwerte 0·5° ab. Da nun die Kurve des *p*-Kresol durch die zweite Versuchsreihe vollkommen bestätigt wurde, so muss es erlaubt sein, nach dieser, unter Annahme einer mittleren Differenz von 0·3°, die Kurve des *m*-Kresols zu revidieren, so dass wir zu dem Resultate kommen: „*m*- und *p*-Kresol laufen parallel". Für diese stellungsisomeren Kresole hat also das Volta-Daltonsche Gesetz Gültigkeit.

Wie verhält sich nun das *o*-Kresol? Von dem *o*-Kresol sind nur Bestimmungen bis 50 mm ausgeführt worden. Vergleichen wir in Tabelle 37 diese Bestimmungen mit denjenigen des *p*-Kresol.

Tabelle 37.

Druck	*p*-Kresol	*o*-Kresol	Differenz	Druck	*p*-Kresol	*o*-Kresol	Differenz
5 mm	76·5°	65·5°	+ 11·0°	30 mm	110·0°	98·8°	+ 11·2°
10	88·6	77·4	11·2	35	113·4	102·2	11·2
15	96.2	85·0	11·2	40	116·4	105·2	11·2
20	101·8	90·6	11·2	45	119·0	107·9	11·1
25	106·2	95·1	11·2	50	121·3	110·3	11·0

Es ergiebt sich daraus, dass auch das *o*-Kresol mit dem *p*-Kresol parallel läuft. Bei 760 mm wurde die Differenz der Siedepunkte zu 11·0° gefunden. Wir können also offenbar annehmen, dass auch über 50 mm Druck hinaus die beiden Kurven parallel laufen, und somit aus dem *p*- das *o*-Kresol berechnen.

Es ergeben sich also für die 3 Kresole die folgenden definitiven Werte für die Spannkräfte nach mm geordnet in Tabelle 38.

Wenn wir hier Stellungsisomere haben, deren Siedekurven parallel verlaufen, so bestätigen wir damit eine Beobachtung von Mangold[1]), der auf Seite 1093 der citierten Abhandlung schreibt: „Somit folgt aus den Versuchen, dass das Daltonsche Gesetz .... für die stellungsisomeren Xylole zutreffend ist."

Tabelle 38.

Druck	*o*-Kresol	*m*-Kresol	*p*-Kresol	Druck	*o*-Kresol	*m*-Kresol	*p*-Kresol
1 mm	36·6	55·9	55·7	18 mm	88·6	99·3	99·8
2	51·3	62·8	64·4	19	89·6	100·3	100·8
3	57·3	68·4	69·4	20	90·6	101·3	101·8
4	61·7	72·6	73·3	21	91·6	102·3	102·8
5	65·5	76·0	76·5	22	92·5	103·2	103·7
6	68·7	78·9	79·4	23	93·4	104·1	104·6
7	71·3	81·4	81·9	24	94·3	104·9	105·4
8	73·6	83·7	84·2	25	95·1	105·7	106·2
9	75·7	85·8	86·3	26	95·9	106 5	107·0
10	77·6	87·8	88·6	27	96·6	107·3	107·8
11	79·3	89·6	90·1	28	97·4	108·1	108·6
12	80·8	91·2	91·7	29	98·1	108·8	109·2
13	82·3	92·9	93·4	30	98·8	109·5	110·0
14	83·7	94·4	94·9	31	99·5	110·3	110·8
15	85·0	95·7	96·2	32	100·2	110·9	111·4
16	86·3	97·0	97·5	33	100·9	111·6	112·1
17	87·4	98·2	98·7	34	101·5	112·3	112·8

[1]) Sitz.-Ber. der kaiserl. Akad. Wien (math.-nat. Klasse) (2) **102**, 1093 (1893).

Druck	*o*-Kresol	*m*-Kresol	*p*-Kresol	Druck	*o*-Kresol	*m*-Kresol	*p*-Kresol
35 mm	102·2	112·9	113·4	75 mm	120·0	130.5	131·0
36	102·8	113·5	114·0	100	127·4	138·0	138·4
37	103·4	114·1	114·6	150	138·4	149·0	149·4
38	104·0	114·7	115·2	200	146·7	157·3	157·7
39	104·6	115·3	115·8	250	153·5	164·1	164·5
40	105·2	115·9	116·4	300	159·0	169·6	170·0
41	105·7	116·5	117·0	350	164·2	174·8	175·2
42	106·3	117·0	117·5	400	168·4	179·0	179·4
43	106·8	117·5	118·0	450	172·4	182·9	183·4
44	107·4	118·0	118·5	500	175·8	186·3	186·8
45	107·9	118·5	119·0	550	179·0	189·5	190·0
46	108·4	119·0	119·5	600	182·0	192·5	193·0
47	108·9	119·5	120·0	650	184·8	195·3	195·8
48	109·4	119·9	120·4	700	187·5	198·0	198·5
49	109·9	120·4	120·9	760	190·1	200·5	201·1
50	110·3	120·8	121·3				

Auch von den Toluidinen standen uns die drei Stellungsisomeren zur Verfügung, und sind wir Herrn Dr. A. Bannow, dem Leiter der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin, zu grossem Danke verpflichtet, dass er die Güte hatte, für uns die *m*-Verbindung besonders herstellen zu lassen, zumal die Darstellung wegen des Mangels an geeignetem Ausgangsmaterial schwierig und vor allen Dingen langwierig bei sehr geringer Ausbeute war.

Sowohl für das *m*- als für das *p*-Toluidin ist von mir und Toennies nur der untere Teil der Kurven, bis etwa 35 mm, beobachtet worden; der Parallelismus, der dabei aufgedeckt wurde, erlaubte das Ergänzen des oberen Teiles, der übrigens später von mir und Arndt durch eine Beobachtungsreihe am *m*-Toluidin noch bestätigt wurde.

Die aus Arndts Beobachtungen abgeleiteten Zahlen stimmen nicht völlig mit den von Toennies überein, das erklärt sich einmal daraus, dass beide Zahlenreihen nur Kurvenstücke darstellen, und zweitens hinderte ein vollkommenes Übereinstimmen ein konstanter persönlicher Fehler von 0·3 mm bei den Druckablesungen, der sich bei gemeinschaftlich ausgeführten Beobachtungen der Herren Arndt und Toennies herausgestellt hatte. Diese Differenz von 0·3 mm verschwindet in den Temperaturangaben für höhere Drucke, wächst jedoch in Bezug auf die Siedetemperaturen mit abnehmenden Drucken, so dass beide Kurven unten auseinander gehen. An dem Parallelismus der beiden Kurven der Toluidine lässt aber auch Arndts Beobachtungsreihe nicht zweifeln. Ich gebe unten die nach Toennies Beobachtungen berechneten Zahlen für die Toluidine wieder:

Tabelle 39.

Druck	o-Toluidin	m-Toluidin	p-Toluidin	Druck	o-Toluidin	m-Toluidin	p-Toluidin
1 mm	46·2°	49·8	46·9	34 mm	106·3	109·9	107·1
2	55·3	58·9	55·9	35	107·0	110·6	107·7
3	61·4	64·8	62·0	36	107·6	111·2	108·3
4	65·7	69·3	66·4	37	108·3	111·9	109·0
5	69·3	72·8	70·1	38	108·9	112·5	109·6
6	72·2	76·0	73·0	39	109·5	113·1	110·2
7	74·9	78·8	75·7	40	110·0	113·6	110·7
8	77·4	81·3	78·1	41	110·6	114·2	111·3
9	79·4	83·3	80·3	42	111·1	114·7	111·8
10	81·4	85·3	82·2	43	111·7	115·3	112·4
11	83·1	87·0	83·9	44	112·2	115·8	112·9
12	84·8	88·5	85·5	45	112·7	116·3	113·4
13	86·3	90·0	87·0	46	113·2	116·8	113·9
14	87·7	91·4	88·4	47	113·7	117·3	114·4
15	89·0	92·7	89·7	48	114·2	117·8	114·9
16	90·3	94·0	91·1	49	114·6	118·2	115·3
17	91·5	95·2	92·3	50	115·1	118·7	115·8
18	92·7	96·3	93·4	75	125·4	129·0	126·1
19	93·8	97·4	94·5	100	133·0	136·6	133·7
20	94·9	98·5	95·6	150	144·9	148·5	145·6
21	95·9	99·4	96·6	200	154·0	157·6	154·7
22	96·9	100·4	97·6	250	160·5	164·1	161·2
23	97·8	101·3	98·5	300	166·2	169·8	166·9
24	98·8	102·2	99·4	350	171·5	175·1	172·2
25	99·6	103·1	100·2	400	176·2	179·8	176·9
26	100·5	103·9	101·1	450	180·2	183·8	180·9
27	101·3	104·8	102·0	500	183·9	187·5	184·6
28	102·1	105·6	102·7	550	187·3	190·9	188·0
29	102·8	106·2	103·4	600	190·4	194·0	191·1
30	103·6	107·1	104·3	650	193·2	196·8	193·9
31	104·3	107·9	105·0	700	196·2	199·8	196·9
32	105·0	108·6	105·7	760	199·7	203·3	200·4
33	105·8	109·3	106·4				

Von den Dimethyltoluidinen, die wir, wie wir schon in der Einleitung bemerkten, wegen des abnormen Verhaltens der Siedepunkte unter mittlerem Atmosphärendruck zu unserer Betrachtung herangezogen, standen uns nur die *o*- und die *p*-Verbindung zur Verfügung. Die Schwierigkeiten, die sich der Herstellung des *m*-Toluidins in den Weg stellten, liessen auch das dimethylierte Produkt für uns unerreichbar sein. Wir haben gesagt, dass das Verhalten des Dimethyltoluidins in Bezug auf den Siedepunkt ein ganz abnormes sei, und das ist in der That der Fall.

Monnet, Reverdin und Nölting[1]), die sich im besonderen mit den methylierten Toluidinen beschäftigt haben, haben für die einfach methylierten Produkte folgende Siedepunkte angegeben:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 2279 (1878).

Monomethyl-*o*-toluidin = 207—208°,
Monomethyl-*m*-toluidin = 206—207°,
Monomethyl-*p*-toluidin = 206—207°,

Diese Angaben sind für die *o*-Verbindung von Reinhardt und Städel[1]) für die *p*-Verbindung von Thomson[2]) bestätigt worden.

Die Siedepunkte für die drei Toluidine sind von uns gefunden worden zu 199·7° für die *o*-Verbindung, zu 203·3° für die *m*-Verbindung, und zu 204·4° für die *p*-Verbindung. Es wird also bei allen drei Isomeren durch Eintritt der Methylgruppe der Siedepunkt um ziemlich den gleichen Betrag erhöht. Das Gleiche zeigt sich bei dem Anilin und dem Methylanilin. Anilin kocht bei 183·8°, das einmal methylierte Produkt bei 193·8°, und bleibt diese Differenz von 10° für den ganzen Verlauf der Kurve die gleiche. Man sieht, dass auch der Betrag der Erhöhung wenigstens für das *o*-Toluidin nahezu der gleiche ist bei Eintritt einer Methylgruppe.

Der Eintritt einer zweiten Methylgruppe in das einmal methylierte Anilin erhöht den Siedepunkt der Verbindung nicht, derselbe wird vielmehr um ein Geringes erniedrigt, und nimmt diese Erniedrigung, wie wir nachgewiesen haben, mit sinkendem Drucke zu. Wiederum etwa das Gleiche findet für Methyl- und Dimethyltoluidin statt, soweit es sich um die *m*- und *p*-Verbindung handelt. Monomethyl-*m*-toluidin siedet bei 208° nach den Angaben von Thomson[3]), das dimethylierte Produkt nach unseren Bestimmungen bei 209·2°. Nun aber die *o*-Verbindung! Das einmal methylierte Produkt des *o*-Toluidin siedet bei 207°, das zweimal methylierte Produkt hingegen bei 185°. In diesem Falle wirkt also der Eintritt der zweiten Methylgruppe derart erniedrigend auf den Siedepunkt, dass derselbe, um volle 25° herabgesetzt wird und noch 15° tiefer liegt als der der Muttersubstanz. Gewiss eine ausserordentlich auffallende Erscheinung, und musste es für uns von Interesse sein, festzustellen, ob und in welcher Weise sich dieses abnorme Verhalten in dem Verlauf der ganzen Siedekurve etwa wiederfindet.

Wie man sieht (Tabelle 40), bestätigt sich das Volta-Daltonsche Gesetz für diese stellungsisomeren zweifach methylierten Toluidine nicht. Es findet eine Annäherung der Kurven um rund 5° statt. Der Betrag ist ein zu hoher, um auf Versuchsfehler zurückgeführt werden zu dürfen, und dies um so sicherer, als die Annäherung eine ausserordentlich regelmässige ist, wie das die in der dritten und in der letzten Kolonne der untenstehenden Tabelle angeführten Differenzen zeigen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 30 (1883). [2]) Ebenda **10**, 1584 (1877).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1584 (1879).

Tabelle 40.

Dimethyl-*o*- und *p*-toluidin.

Druck	Dimethyl-*o*-toluidin	Dimethyl-*p*-toluidin	Differenz	Druck	Dimethyl-*o*-toluidin	Dimethyl-*p*-toluidin	Differenz
5 mm	54·1°	74·3	20·2	37 mm	93·2	114·3	21·1
6	57·2	77·3	20·1	38	93·8	115·0	21·2
7	59·9	80·0	20·1	39	94·5	115·7	21·2
8	62·2	82·4	20·2	40	95·1	116·3	21·2
9	64·3	84·6	20·3	41	95·6	116·9	21·3
10	66·2	86·7	20·5	42	96·2	117·5	21·3
11	67·9	88·5	20·6	43	96·8	118·0	21·2
12	69·6	90·2	20·6	44	97·3	118·6	21·3
13	71·1	91·7	20·6	45	97·9	119·1	21·2
14	72·5	93·1	20·6	46	98·5	119·6	21·1
15	73·9	94·5	20·6	47	99·0	120·2	21·2
16	75·2	95·7	20·5	48	99·5	120·7	21·2
17	76·4	96·9	20·5	49	99·9	121·3	21·4
18	77·6	98·1	20·5	50	100·4	121·8	21·4
19	78·7	99·3	20·6	55	102·7	124·2	21·5
20	79·7	100·4	20·7	60	104·8	126·4	21·6
21	80·7	101·5	20·8	75	110·4	132·3	21·9
22	81·7	102·5	20·8	100	118·1	140·3	22·2
23	82·6	103·5	20·9	150	129·6	152·7	23·1
24	83·6	104·5	20·9	200	138·3	161·6	23·3
25	84·4	105·3	20·9	250	145·5	168·9	23·4
26	85·3	106·2	20·9	300	151·7	175·2	23·5
27	86·1	107·0	20·9	350	157·0	180·7	23·7
28	86·9	107·8	20·9	400	161·5	185·4	23·9
29	87·7	108·6	20·9	450	165·6	189·8	24·2
30	88·5	109·3	20·8	500	169·5	193·7	24·2
31	89·2	110·1	20·9	550	173·0	197·3	24·3
32	89·9	110·8	20·9	600	176·1	200·7	24·6
33	90·6	111·6	21·0	650	179·2	204·0	24·8
34	91·3	112·3	21·0	700	182·1	206·8	24·7
35	91·9	113·0	21·1	760	184·8	209·5	24·7
36	92·6	113·7	21·1				

In Gemeinschaft mit Tesse habe ich festgestellt[1]), dass ein Parallelismus von Siedekurven im allgemeinen nur statt hat, wenn die Siedepunkte nicht gar zu weit auseinander liegen. Dieses galt für alle bisher untersuchten Stellungsisomeren.

So liegen die Siedepunkte der drei Kresole:

o-Kresol = 190·1°,
m-Kresol = 200·5°,
p-Kresol = 201·1°,

der Toluidine: *o*-Toluidin = 199·7°,
m-Toluidin = 203·3°,
p-Toluidin = 200·4°,

Mangold giebt für die Xylole an:

[1]) Tesse, Dissertation S. 109.

o-Xylol = 144·0°,
m-Xylol = 139·2°,
p-Xylol = 138·9°,

Also in der That alles ganz nahe zusammenfallende oder wenigstens nicht wie bei *o*- und *m*-Kresol gar zu weit voneinander entfernt liegende Siedepunkte. Anders verhält es sich, wir sahen es schon, mit den beiden Dimethyltoluidinen. Hier weichen die Siedepunkte um 35° voneinander ab. Es scheint demnach, dass die offenbar verbreitete Regel, dass für Stellungsisomere das Volta-Daltonsche Gesetz Geltung hat, auch nur mit der Einschränkung zutreffend ist, dass die Siedepunkte der beiden Stellungsisomeren nicht gar zu weit voneinander entfernt sind.

Bestätigt dagegen findet sich bei den beiden Dimethyltoluidinen, dass bei gleicher Druckabnahme den Stoffen mit höherer Siedetemperatur auch die grössere Siedetemperaturabnahme zukommt.

Endlich haben wir noch zwei weitere Stellungsisomere gewählt, nämlich das *o*- und *p*-Nitrotoluol. Unsere Wahl ist, abgesehen von der schon erwähnten Analogie mit Benzol, Nitrobenzol u. s. w., im besonderen noch gerade auf diese beiden Körper gefallen, weil wir es hier wiederum mit zwei Stellungsisomeren zu thun hatten, deren Siedepunkte, soweit die Angaben richtig sind, um den ziemlich hohen Betrag von rund 17° voneinander abweichen. Auch hier wieder wurde der untere Teil der Kurve bis 45 mm von Herrn Toennies, der obere Teil von Herrn Arndt beobachtet, und wieder zeigte sich an den von den beiden Seiten bearbeiteten Kurvenstücken von 45—15 mm die gleiche Differenz, die schon beim *m*-Toluidin konstatiert worden war, von 0·7°—1·6° wachsend; aber die von mir und Toennies bereits ausgesprochene Annäherung der Siedekurve der beiden Nitrotoluole, die innerhalb des Intervalles 5 bis 45 mm allerdings nur 0·6° beträgt, hat sich doch voll bestätigt. Ich gebe im folgenden die aus Toennies Beobachtungen für die *o*-Verbindung, und aus Arndts Beobachtungen für die *p*-Verbindung abgeleiteten Zahlen und habe bei den letzten von 15—5 mm die Toenniesschen Beobachtungen, die hier allein vorlagen, nach den Arndtschen korrigiert.

Tabelle 41.

Nitrotoluole.

Druck	*p*-Nitrotoluol	*o*-Nitrotoluol	Differenz	Druck	*p*-Nitrotoluol	*o*-Nitrotoluol	Differenz
760 mm	237·7	220·4	17·4	650 mm	231·8	214·5	17·3
700	234·8	217·5	17·3	600	228·4	211·3	17·1

Druck mm	*p*-Nitro-toluol	*o*-Nitro-toluol	Differenz	Druck mm	*p*-Nitro-toluol	*o*-Nitro-toluol	Differenz
550	224·8	207·9	16·9	32	132·1	120·7	11·4
500	220·8	204·2	16·6	31	131·3	120·0	11·3
450	216·7	200·4	16·3	30	130·4	119·2	11·2
400	212·2	196·0	16·2	29	129·6	118·4	11·2
350	207·1	191·4	15·7	28	128·7	117·5	11·2
300	201·2	186·1	15·1	27	127·7	116·6	11·1
250	194·6	179·8	14·8	26	126·7	115·7	11·0
200	186·5	172·4	14·1	25	125·7	114·8	10·9
150	176·6[1])	163·1	13·5	24	124·6	113·8	10·8
100	164·0	150·6	13·4	23	123·6	112·8	10·8
75	155·2	142·3	12·9	22	122·5	111·8	10·7
50	143·8	131·7	12·1	21	121·4	110·7	10·7
49	143·3	131·2	12·1	20	120·3	109·6	10·6
48	142·7	130·6	12·1	19	119·1	108·4	10·7
47	142·1	130·1	12·0	18	117·8	107·2	10·6
46	141·6	129·6	12·0	17	116·6	105·8	10·8
45	141·0	129·0	12·0	16	115·3	104·6	10·7
44	140·4	128·4	12·0	15	113·9	103·2	10·7
43	139·8	127·9	11·9	14	112·4	101·7	10·7
42	139·1	127·3	11·8	13	110·9	100·2	10·7
41	138·5	126·7	11·8	12	109·3	98·6	10·7
40	137·9	126·1	11·8	11	107·5	96·8	10·7
39	137·2	125·5	11·7	10	105·6	94·8	10·8
38	136·5	124·8	11·7	9	103·6	92·9	10·7
37	135·8	124·2	11·6	8	101·2	90·6	10·6
36	135·1	123·5	11·6	7	98·8	88·0	10·5
35	134·4	122·8	11·6	6	95·7	85·2	10·5
34	133·7	122·1	11·6	5	92·3	81·8	10·5
33	132·9	121·4	11·5				

VII. Teil.

In Gemeinschaft mit K. Arndt.

Es wurde bestimmt:

1. *N*.-Butylalkohol, $C_4H_9—OH$, Siedep. 117·6° (K. u. A.), um die Reihe der von C. G. Schmidt bestimmten Alkohole zu vervollständigen, alsdann die Isomeren:
2. Trimethylenbromid, $CH_2Br—CH_2—CH_2Br$ } $C_3H_6Br_2$
   Siedep. 164·4° (K. u. A.)
3. Propylenbromid, $CH_3—CHBr—CH_2Br$ }
   Siedep. 141·0° (K. u. A.)
4. *o*-Chloranilin } $C_6H_4(N.H_2)Cl$ Siedep. 208·8° (K. u. A.)
5. *m*-Chloranilin } Siedep. 228·5° (K. u. A.)

[1]) Die in Arndts Dissertation gedruckte Zahl 175·2 beruht ohne Zweifel auf einen Druckfehler, wie aus der Beobachtung (Seite 47) 150·6 mm — 176·8° ersichtlich ist.

und endlich, um auch einmal Zweiringe zu studieren:

6. *a*-Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ Siedep, 259·3° (K. u. A.)
7. *a*-Bromnaphtalin $C_{10}H_7Br$ Siedep. 281·1° (K. u. A.)

Da die beiden Dibrompropane bei niederen Drucken nur unregelmässig und stossweise siedeten, so war die Bestimmung durch direkte Destillation unmöglich, und konnten für beide nur in einem Apparate, am Rückflusskühler, Bestimmungen vorgenommen werden.

Anderweitige Beobachtungen liegen für keinen der genannten Stoffe vor.

Tabelle 42.

Trimethylenbromid und Propylenbromid.

Druck	Trimethylen-bromid	Propylen-bromid	Differenz	Druck	Trimethylen-bromid	Propylen-bromid	Differenz
15mm	55·8°	37·3°	18·5°	41mm	77·5°	57·4°	20·1°
16	57·0	38·5	18·5	42	78·0	57·9	20·1
17	58·3	39·6	18·7	43	78·5	58·4	20·1
18	59·4	40·6	18·8	44	79·1	58·9	20·2
19	60·6	41·5	19·1	45	79·6	59·4	20·2
20	61·6	42·5	19·1	46	80·1	59·9	20·2
21	62·7	43·4	19·3	47	80·6	60·4	20·2
22	63·7	44·3	19·4	48	81·1	60·9	20·2
23	64·6	45·2	19·4	49	81·5	61·4	20·1
24	65·5	46·0	19·5	50	82·0	61·8	20·2
25	66·4	46·8	19·6	75	92·1	71·4	20·7
26	67·3	47·6	19·7	100	99·4	78·4	21·0
27	68·1	48·4	19·7	150	110·7	89·2	21·5
28	68·9	49·2	19·7	200	119·2	97·2	22·0
29	69·7	49·9	19·8	250	125·9	103·8	22·1
30	70·4	50·6	19·8	300	131·8	109·6	22·2
31	71·2	51·3	19·9	350	136·9	114·7	22·2
32	71·9	52·0	19·9	400	141·3	118·8	22·5
33	72·7	52·6	20·1	450	145·3	122·9	22·4
34	73·3	53·2	20·1	500	149·0	126·4	22·6
35	73·9	53·9	20·0	550	152·5	129·8	22·7
36	74·5	54·5	20·0	600	155·7	132·9	22·8
37	75·2	55·1	20·1	650	158·7	135·7	23·0
38	75·8	55·7	20·1	700	161·4	138·4	23·0
39	76·4	56·2	20·2	760	164·4	141·0	23·4
40	76·9	56·8	20·1				

Wir ersehen aus Tabelle 42, dass hier wieder zwei Isomere vorliegen, deren Siedekurven nicht parallel verlaufen. Diesmal haben wir es mit Fettkörpern zu thun, auch ist das Isomerieverhältnis ein anderes als bei den früher untersuchten Stellungsisomeren, und auch hier macht sich die Differenz der normalen Siedepunkte in dem Verlauf der Kurven geltend, indem sich die beiden Kurven von 760 bis 15 mm um 4·9° nähern. Geringer, aber immer noch deutlich wahrnehmbar, ist die Annäherung der Kurven der beiden Chloraniline:

Tabelle 43.

o- und *m*-Chloranilin.

Druck	*o*-Chloranilin	*m*-Chloranilin	Differenz	Druck	*o*-Chloranilin	*m*-Chloranilin	Differenz
3 mm	64·4°	81·7°	17·3°	34 mm	111·3°	129·1°	17·8°
4	68·6	86·1	17·5	35	112·0	129·8	17·8
5	72·3	89·8	17·5	36	112·7	130·5	17·8
6	75·2	92·7	17·5	37	113·3	131·2	17·9
7	77·9	95·4	17·5	38	114·0	131·9	17·9
8	80·4	97·9	17·5	39	114·6	132·6	18·0
9	82·7	100·0	17·3	40	115·2	133·2	18·0
10	84·8	102·0	17·2	41	115·8	133·8	18·0
11	86·5	104·0	17·5	42	116·4	134·4	18·0
12	88·3	105·7	17·4	43	117·0	135·0	18·0
13	89·9	107·4	17·5	44	117·5	135·6	18·1
14	91·4	108·9	17·5	45	118·1	136·2	18·1
15	92·9	110·4	17·5	46	118·6	136·8	18·2
16	94·3	111·8	17·5	47	119·1	137·3	18·2
17	95·7	113·2	17·5	48	119·7	137·8	18·1
18	96·8	114·4	17·6	49	120·2	138·3	18·1
19	98·0	115·6	17·6	50	120·7	138·8	18·1
20	99·2	116·8	17·6	75	131·4	149·9	18·5
21	100·2	117·9	17·7	100	139·5	158·0	18·5
22	101·3	119·0	17·7	150	151·2	170·2	19·0
23	102·3	120·0	17·7	200	160·0	179·5	19·5
24	103·3	121·0	17·7	250	167·2	186·7	19·5
25	104·2	122·0	17·8	300	173·6	193·1	19·5
26	105·1	122·9	17·8	350	179·0	198·5	19·5
27	105·9	123·8	17·9	400	183·7	203·5	19·8
28	106·8	124·6	17·8	450	188·2	207·8	19·6
29	107·6	125·4	17·8	500	192·0	211·9	19·9
30	108.4	126·2	17·8	550	195·7	215·7	20·0
31	109·1	127·0	17·9	600	199·4	219·0	19·6
32	109·9	127·7	17·8	650	202·5	222·2	19·7
33	110·6	128·4	17·8	760	208·8	228·5	19·7

Einen ungewöhnlich hohen Betrag nimmt die Annäherung der Kurven bei dem gechlorten und gebromten Naphtalin an.

Tabelle 44.

Naphtaline.

Druck	*Cl*	*Br*	Druck	*Cl*	*Br*	Druck	*Cl*	*Br*
1 mm	80·6°	—	12 mm	122·5°	138·4°	23 mm	138·2°	154·9°
2	89·1	97·9°	13	124·4	140·4	24	139·2	156·1
3	95·4	105·3	14	126·2	142·2	25	140·3	157·2
4	100·5	111·8	15	127·8	143·9	26	141·3	158·3
5	104·8	117·5	16	129·3	145·5	27	142·3	159·3
6	108·4	121·9	17	130·8	147·1	28	143·3	160·3
7	111·4	125·5	18	132·1	148·6	29	144·2	161·3
8	114·0	128·6	19	133·4	150·0	30	145·1	162·3
9	116·4	131·5	20	134·7	151·3	31	146·0	163·2
10	118·6	134·0	21	135·9	152·5	32	146·9	164·1
11	120·6	136·2	22	137·0	153·7	33	147·7	165·0

Druck	*Cl*	*Br*	Druck	*Cl*	*Br*	Druck	*Cl*	*Br*
34 mm	148·6°	165·9°	45 mm	156·3°	174·0	300 mm	218·3°	239·7°
35	149·4	166·7	46	156·9	174·6	350	225·0	246·2
36	150·1	167·5	47	157·5	175·2	400	230·8	252·0
37	150·9	168·3	48	158·1	175·9	450	235·7	257·0
38	151·6	169·1	49	158·7	176·5	500	240·5	261·6
39	152·3	169·8	50	159·3	177·1	550	244·9	265·9
40	153·0	170·5	75	171·4	189·6	600	248·6	269·8
41	153·7	171·2	100	180·4	198·8	650	252·3	273·5
42	154·3	171·9	150	194·2	213·2	700	255·5	277·2
43	155·0	172·6	200	204·2	223·8	760	259·3	281·1
44	155·6	173·3	250	212·1	232·2			

Wie gross die Annäherung für die beiden Naphtaline thatsächlich ist, ergiebt die folgende Tabelle:

Tabelle 45.

Druck	α-Chlornaphtalin	Differenz	α-Bromnaphtalin
760mm	259·3°	21·8°	281·1°
600	248·6	21·2	269·8
400	230·8	21·0	251·8
200	204·2	19·6	223·8
100	180·4	18·4	198·8
75	171·4	18·2	189·6
50	159·3	17·8	177·1
25	140·3	16·9	157·2
10	118·6	15·4	134·0
5	104·8	12·7	117·5
1·5	85·3	8·0	93·3

Es findet also hier eine Annäherung der Kurven um rund 14° statt. Für den *N.*-Butylalkohol wurden die folgenden Werte festgestellt.

Tabelle 46.

Norm. Butylalkohol.

Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur
3mm	15·1°	20mm	41·5°	37mm	51·5°	70mm	63·0°
4	18·7	21	42·2	38	52·0	75	64·3
5	21·7	22	42·9	39	52·5	100	69·8
6	24·0	23	43·6	40	52·9	150	78·1
7	26·1	24	44·3	41	53·4	200	84·3
8	27·9	25	45·0	42	53·8	250	89·4
9	29·5	26	45·6	43	54·2	300	93·7
10	31·0	27	46·2	44	54·6	350	97·4
11	32·4	28	46·8	45	55·0	400	100·8
12	33·6	29	47·4	46	55·4	450	103·7
13	34·8	30	48·0	47	55·8	500	106·3
14	35·9	31	48·6	48	56·1	550	108·8
15	36·9	32	49·1	49	56·5	600	111·3
16	37·9	33	49·6	50	56·9	650	113·5
17	38·9	34	50·1	55	58·6	700	115·5
18	39·7	35	50·6	60	60·2	760	117·6
19	40·6	36	51·1	65	61·6		

VIII. Teil.

Im Vorstehenden habe ich 50 verschiedene, von uns auf ihre Spannkraft hin untersuchte, Stoffe abgehandelt. Betrachten wir nun zunächst die Bedeutung unserer Bestimmungen für die Lehre von den Siedepunktsregelmässigkeiten.

Zunächst ist es offenbar bei allem Aufsuchen von Siedepunktsregelmässigkeiten stillschweigende Voraussetzung gewesen, dass die für einen Druck, den von 760 mm, gefundenen Regelmässigkeiten, auch für alle anderen Drucke Gültigkeit haben; mit anderen Worten, dass die Volta-Daltonsche Regel, nach welcher für alle Stoffe bei gleichen Druckabnahmen auch die gleiche Abnahme der Siedetemperaturen statt hat, in Geltung sei. In ihrer allgemeinsten Form ist diese Regel ja längst schon (1818) durch Ure[1]) als unrichtig erwiesen worden; dennoch hat sie sich immer noch gehalten, und meine erste Arbeit auf diesem Gebiete, aus dem Jahre 1884, war gerade zum Zweck einer weitgehenden Prüfung dieser Regel unternommen worden. Die Regel ist denn von mir auch als durchaus unrichtig erwiesen worden. Wenn man also dieselbe auch in ihrer allgemeinsten Form als falsch ansah, so hat sie doch eine gewisse Geltung behalten, solange es sich um den Vergleich chemisch verwandter Stoffe, besonders homologer Reihen, handelte. Unterstützt wurde diese Anschauung durch die unrichtigen Resultate von Landolt[2]) und von C. G. Schmidt[3]), von denen Landolt glaubte, dass das Daltonsche Gesetz bei den Gliedern der Ameisensäurereihe für hohe Drucke, von 560—1160 mm wenigstens, sich bewahrheitet, während Schmidt, Seite 466 der citierten Arbeit, sogar behauptete, „dass die Daltonsche Regel in aller Strenge für diese homologe Reihe (Ameisensäurereihe) gültig sei", und ausdrücklich die Wahrscheinlichkeit der Geltung auch für die homologe Reihe der fetten Alkohole aussprach.

Eingehende Untersuchungen über die Siedekurven lagen, mit Ausnahme etwa von Regnaults Arbeiten, nicht vor, und erst ich habe in meiner schon genannten ersten Arbeit für eine grössere Reihe von Stoffen die Siedekurven von 50 mm abwärts in Annäherungswerten bestimmt. So mangelte es denn an experimentellen Daten, und die Folge war eine recht unklare Vorstellung von dem Verlauf der Siedekurven.

Bei all den vielen Arbeiten über Siedepunktsregelmässigkeiten, die

[1]) Phil. Trans. 1, 338 (1818).
[2]) Lieb. Ann. (Suppl. Bd.) 6, 129 (1868).
[3]) Diese Zeitschr. 7, 433 (1891).

ich sämtlich zu dem Zwecke besonders durchgesehen habe[1]), fehlen demnach auch irgend welche Angaben über die Beziehung zwischen Siedepunkt und Druck; stillschweigend wird eben doch die Gültigkeit der Volta-Daltonschen Regel angenommen, um so mehr, als man ja Siedepunktsregelmässigkeiten, nach Lage der Sache, nur bei verwandten Stoffen aufsuchte.

Einzig Kopp, der ja den Siedepunkt direkt als eine Funktion des Druckes erklärt, macht davon eine Ausnahme[2]). Er bespricht die Abhängigkeit des Siedepunktes vom Druck und meint dabei, dass sich das nicht genaue Übereinstimmen der Abstände der Siedepunkte, bei gleichen Differenzen der chemischen Zusammensetzung, daraus erkläre. Auch W. Markwald, a. a. O., Seite 48, der die verschiedenen Gesetze, die zur Berechnung der Siedepunkte aufgestellt worden sind, bespricht, zieht nicht mit Strenge den Schluss, den er über den absoluten Wert der aufgestellten Siedepunktsregelmässigkeiten hätte ziehen müssen. Dagegen spricht sich Nernst deutlich aus, indem er am Schlusse seiner Zusammenstellung sagt:

„Hier sei noch ausdrücklich betont, dass es sich hier überall nur um Regelmässigkeiten, die mit einer Genauigkeit von einigen Graden zuzutreffen pflegen, und nirgends um ein strenges Naturgesetz handelt. Offenbar hat der blosse Vergleich der Siedepunkte, die ja nur so zu sagen zufällig herausgegriffene Punkte der gesamten Siedekurve bedeuten, auf hohen wissenschaftlichen Wert kaum Anspruch zu erheben," a. a. O., Seite 64.

Aus den in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Daten geht in der That deutlich hervor, dass den aufgestellten Regelmässigkeiten, wenigstens in der Form, wie das bis heute geschehen ist, nur ein sehr geringer Wert zukommt. Es mögen ja in einzelnen Fällen einzelne Siedekurven, wie das z. B. für das Anilin und Methylanilin, für die isomeren Kresole, Toluidine, gewisse Normale- und Iso-Fettsäuren u. s. w. nachgewiesen wurde, parallel verlaufen; dann allerdings würden die bei einem Druck beobachteten Regelmässigkeiten für den ganzen Verlauf der Siedekurve Geltung

---

[1]) Ich gebe an dieser Stelle die Litteraturangaben nicht, da sich dieselben recht vollständig in den genannten Schriften von Markwald und von Nernst und Hesse finden.

[2]) Lieb. Ann. **50**, 71 (1844). Über den Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution und einigen physikalischen Eigenschaften bei flüssigen Verbindungen, § 44. — Und ebenda **96**, 1 (1855): Beiträge zur Stöchiometrie der physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen. Vergl. besonders § 18, wo er ausdrücklich sagt, dass das Daltonsche Gesetz keineswegs richtig ist.

haben; jedoch müsste dies erst in jedem einzelnen Falle nachgewiesen werden, was bisher nicht geschehen ist. Es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dass Regelmässigkeiten, die man, ihrer weiten Fassung wegen bisher für ganz allgemein gültige angesehen hat, z. B. die, dass bei homologen Reihen der Siedepunkt mit dem Molekulargewicht wachse, dennoch keine absolute Geltung haben, denn von verschiedenen Forschern ist die kritische Temperatur des Methyl- höher als die des Äthylalkohols gefunden worden[1]), Angaben, die allerdings noch der Bestätigung bedürfen.

Wie die eben genannte Siedepunktsregelmässigkeit trotz der bemerkten Abweichung sich innerhalb homologer Reihen offenbar einer grossen Verbreitung erfreut, so auch die, nach der der Siedepunkt einer Verbindung erhöht wird, wenn in derselben ein Halogen für ein Wasserstoffatom eintritt oder ein Chlor- durch ein Brom-, ein Brom- durch ein Jodatom ersetzt wird.

Solche Fälle sind besonders von Städel und seinen Schülern in grosser Menge namhaft gemacht worden[2]).

So hat Denzel für die gechlorten, gebromten und gejodeten Kohlenwasserstoffe von Methyl bis Octyl nachgewiesen, dass die Siedepunkte durch Ersatz eines Chlors durch ein Brom um rund 25°, oder eines Broms durch ein Jod um rund 30° erhöht werden[3]). Weiter ist für die Verbindungen des Äthans und des Äthylens auch durch Denzel[4]) festgestellt worden, dass in diesen der Eintritt eines Broms für ein Chlor den Siedepunkt um 26° erhöht.

Gelten diese Regelmässigkeiten thatsächlich für die ganze Siedekurve? So müssen wir fragen, und werden bei Beantwortung dieser Frage von unserem Standpunkte aus folgende Bedenken erheben.

Nach den Zahlen von Ramsay und Young nähert sich die Siedekurve des Broms der des Jods innerhalb des Druckintervalles von 760—20 mm um volle 24°; die des Kohlenstofftetrachlorids (CCl_4) und des Kohlenstofftetrabromids (CBr_4), nach Zahlen von Regnault, und von Boles und Groves, um rund 20° innerhalb des Intervalles von 760—50 mm; die des Parachlortoluols und des Parabromtoluols, nach

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. 7, 604 und 8, 646 (1891).

[2]) Allerdings finden hier Ausnahmen statt, wie bei dem gechlorten Acetonitril und Propionitril, bei denen der Siedepunkt durch Eintritt eines zweiten und dritten Chloratomes sogar herabgesetzt werden kann. Auch $Cl—CN$ siedet tiefer als $H—CN$. (Bauer, Liebigs Ann. 229, 163 (1885).

[3]) Nernst und Hesse, Siedepunkt und Schmelzpunkt, S. 48.

[4]) Lieb. Ann. 195, 216 (1879).

meinen älteren Angaben, zwischen 760 und 20 mm. auch noch um 6° und für *a* Chlor und *a* Bromnaphthalin haben wir eine Annäherung von rund 5° für das gleiche Intervall nachgewiesen, denn:

	siedet bei 760 mm bei		siedet bei 20 mm bei	
Jod[1])	185·3°	126·6	85·5°	102·1
Brom[2])	58·7		— 16·6	
Kohlenstofftetrabromid[3])	189·5°	112·8	101·7°	93·7
Kohlenstofftetrachlorid[4])	76·7		8·0	
Parabromtoluol[5])	183·6°	22·1	75·2°	15·6
Parachlortoluol[6])	161·5		59·6	
a-Bromnaphtalin[7])	281·1°	21·8	151·3°	16·6
a-Chlornaphtalin	259·3		134·7	

Die Annäherungen nehmen also, wie gezeigt, recht beträchtliche Werte an, und ist demnach keineswegs a priori ausgeschlossen, dass die Siedekurven entsprechender Halogenderivate sich einmal kreuzen, womit auch diese Regelmässigkeit hinfällig würde. Immerhin fehlt es noch an genügendem experimentellem Material, um eine endgültige Entscheidung zu treffen.

Haben wir auf Grund der vorliegenden Zahlen den beiden vorgenannten Siedepunktsregelmässigkeiten nur eine beschränkte Gültigkeit zusprechen können, so scheint jedoch einer anderen ebenfalls sehr verbreiteten Regel eine allgemeinere Geltung zuzukommen. Es handelt sich darum, dass bei isomeren Stoffen den normalen Verbindungen stets ein höherer Siedepunkt zukommt wie den Isokörpern.

Wie finden wir diese Regel nun bei den normalen Fettsäuren und den Isosäuren, den normalen Alkoholen und den Isoalkoholen u. s. w. bestätigt. Vergleichen wir in diesem Falle einige Punkte der Siedekurven, so haben wir:

	Siedepunkt bei 760 mm		Siedepunkt bei 10 mm	
Buttersäure	= 162·9°	Diff. 9·3°	= 62·8°	Diff. 7·8°
Isobuttersäure	= 153·6		= 55·0°	

[1]) Ramsay und Young, Journ. of Chemic. Soc. **49**, 460 (1886).

[2]) Allerdings ist in diesem Fall das Jod bei 20 mm nicht mehr flüssig, sondern es handelt sich nur um Sublimation.

[3]) Ramsay und Young, Journ. of Chem. Soc. **49**, 458 (1886).

[4]) Boles and Groves, aus Carnelley, Melting und Boiling Point Tables **2**, 724.

[5]) Regnault, Mém. Acad. Scienc. **26**, 39 (1862).

[6]) Kahlbaum, Siedepunkt und Druck, S. 86 und a. a. O. S. 83.

[7]) Es soll doch ausdrücklich auf die Gleichartigkeit der Differenz zwischen den Kurven der Brom- und Chlorderivate trotz des so verschiedenen Verlaufs der Toluol- und der Naphtalin-Kurven aufmerksam gemacht werden.

	Siedepunkt bei 760 mm		Siedepunkt bei 100 mm	
Norm. Valeriansäure	= 184·3°	Diff. 9·2°	= 80·8°	Diff. 6·8°
Isovaleriansäure	= 175·1		= 74·0	
Norm. Kapronsäure	= 205·7°	Diff. 6·0°	= 98·8°	Diff. 4·7°
Isokapronsäure	= 199·7		= 94·1	
Propyljodid[1])	= 102·6°	Diff. 12·7°	= 62·4°	Diff. 11·9°
Isopropyljodid	= 89·9		= 50·5	

Von den angeführten Stoffen fällt die *N*-Valeriansäure und die Isovaleriansäure, weil die letztere bekanntlich ein Gemisch von Isopropylessigsäure und Methyläthylessigsäure[2]) ist, heraus. Die anderen laufen zwar nicht absolut, immerhin doch nahezu parallel, so dass was bei einem Drucke Geltung hat auch für alle anderen Drucke ebenso Geltung haben muss.

Diese Annahme erhält natürlich dadurch noch ein erhöhtes Gewicht, dass für eine Reihe anderer isomerer Stoffe, wie es die Kresole, Xylole, die Toluidine sind ebenfalls ein Parallelismus der Siedekurven nachgewiesen werden konnte.

Die eben besprochenen Aufstellungen behandelten in ganz allgemeiner Weise den Zusammenhang der chemischen Natur der Stoffe mit dem Siedepunkt. Schon für diese ist aber, wie wir zeigen konnten, mit absoluter Sicherheit ein bestimmter Zusammenhang nicht nachzuweisen. Nun weiss man aber zur Genüge, dass man einen solchen Zusammenhang nicht nur im allgemeinen feststellen, sondern dass man ihn auch in bestimmten Zahlenwerten hat wiedergeben wollen. So hat man behauptet, gleichen Differenzen der chemischen Zusammensetzung entspricht eine gleiche oder stets sich in gleicher Weise ändernde Differenz der Siedepunkte, resp. der Siedepunkt der verschiedenen Stoffe wird durch den Eintritt der gleichen Atomgruppen immer in der gleichen Weise und um den gleichen Betrag geändert. Für diese aufgestellten Regelmässigkeiten sind die von uns festgelegten Beträge, um welche die Differenzen der Siedepunkte bei den verschiedenen Drucken sich ändern, von sehr viel einschneidenderer Bedeutung, zumal die Änderung noch dazu in verschiedenem Sinne läuft.

Wir haben schon bei Betrachtung der einzelnen von uns bearbeiteten Gruppen von Stoffen darauf hingewiesen und wollen jetzt im Anschluss an das über Siedepunktsregelmässigkeit im allgemeinen Gesagte, noch einmal kurz darauf zurückkommen.

---

[1]) Brown, Roy. Soc. Proc. **26**, 244—247 (1873) und **32**, 83 (1877).

[2]) Konrad und Bischoff, Lieb. Ann. **160**, 299 (1871).

Bei einem Vergleich zwischen dem Diäthylanilin und dem Anilin fanden wir folgendes:

Anilin kocht unter 760 mm Druck bei 183·8°, das Diäthylanilin unter dem gleichen Druck bei 215·5°. Unter diesen Verhältnissen wird also der Siedepunkt des Anilins durch den Eintritt zweier Äthylgruppen um 31·7° erhöht. Beim Drucke 2·5 mm finden wir die Siedepunkte für Anilin 49·9°, für Diäthylanilin 66·9°. Hierbei erhöht der Eintritt derselben Atomgruppen den Siedepunkt nurmehr um 17°, d. h. die Erhöhung beträgt rund die Hälfte, 14.7°, von der bei 760 mm, und das gilt für offenbar sehr nahe verwandte Stoffe.

Eine der am allgemeinsten bekannten Siedepunktsregelmässigkeiten, die in Zahlenwerten ausgedrückt wurde, ist die, dass bei homologen Reihen der Eintritt einer CH_3-Gruppe den Siedepunkt um 19° erhöht; dass diese Zahl nicht für alle Drucke gilt, habe ich oben und bereits in Gemeinschaft mit Paul Schroeter nachgewiesen, und ich habe soeben gezeigt, dass je nach dem Druck, bei welchen beobachtet wird, auch für nahe verwandte Stoffe die Siedepunkte sich z. B. um 15°, also einen Betrag, der fast gleich ist der genannten Zahl 19°, nähern. Ein Hinweis auf diese Erscheinung allein genügt vollkommen, um solche Siedepunktsregelmässigkeiten in ihrer Minderwertigkeit zu charakterisieren.

Ganz andere Beträge finden wir aber, wenn wir die Siedepunkte weniger verwandter Stoffe bei verschiedenen Drucken betrachten.

Das Diäthylanilin kocht, wie wir sahen, unter 760 mm Druck bei 215·5°, unter 2·5 mm bei 66·9°. Der Äthylalkohol unter 760 mm bei 78·0°, unter 2·5 mm bei —21·7°[1]). Demnach beträgt die Siedepunktsdifferenz bei 760 mm 137·5°, bei 2·5 mm beträgt sie 88·6°, d. h. der Unterschied der Siedepunktsdifferenzen bei diesen Drucken ist rund 50°, genau 48·9°. Um solche Beträge also können die Siedepunktsunterschiede bei den verschiedenen Drucken wechseln. Wie kann man da die Zusammensetzungsdifferenzen in bestimmten Zahlenwerten wiedergeben wollen, ohne auf die Änderung derselben bei Änderung des Druckes Rücksicht zu nehmen! Es will mir scheinen, als ob mit solchen Betrachtungen die ganze Lehre von den Siedepunktsregelmässigkeiten in der Weise, wie sie bisher gehandhabt wurde, abgethan ist. Man kann offenbar Siedepunktsregelmässigkeiten nur dann aufsuchen, wenn man die ganze Siedekurve in Betracht zieht, oder aber Regelmässigkeiten nur da suchen, wo zugleich ein bestimmter, in der Konstitution des Stoffes begründeter Druck zu Grunde gelegt wird. Es wäre das z. B.

[1]) Berechnet aus Regnaults Alkohol- und Wasserkurve.

der kritische Druck; andererseits könnte etwa noch der Druck 0 mm, das wäre also die Dühringsche Verdampfungsgrenze, in Betracht kommen; hier aber ist die Ausführung der Versuche wie die Berechnung, ich werde das noch nachweisen, unmöglich.

Einigermassen könnte man sich von dem zufälligen Einfluss eines bestimmten Druckes frei machen, wenn man nicht die Siedepunkte als solche bei bestimmten Drucken miteinander vergliche, sondern wenn man die gleichen Druckabnahmen entsprechenden Siedetemperaturabnahmen untereinander in Beziehung setzt. Dabei würden zwar noch nicht die ganzen Siedekurven, immerhin doch gleichwertige Stücke derselben, verglichen, und wir wollen an der Hand des uns zu Gebote stehenden Materials den Versuch machen, ob sich etwa hier Regelmässigkeiten nachweisen lassen.

Das, was sonst als Differenzen der Siedepunkte beobachtet wurde, würde in diesem Falle zum Ausdrucke kommen in der Annäherung oder in dem Auseinandergehen der verschiedenen Kurven für ein gleiches Druckintervall. Es würde zu weit führen, wenn wir einen solchen Vergleich für jeden einzelnen der von uns beobachteten Stoffe durchführten; ich lasse mir daran genügen, einige herauszugreifen.

Ich habe schon gesagt, dass die untersuchten Stoffe stets aus ganz bestimmten Gründen, und nicht zufällig, gewählt waren, so Toluol, Toluidin, Nitrotoluol u. s. w. wegen ihrer Analogie zu Benzol, Phenol, Anilin, Nitrobenzol u. s. w. Vergleichen wir diese zunächst einmal mit Bezug auf die Änderung der Siedepunkte und dann der Siedekurven.

Tabelle 47.

	Siedepunkt	Differenz	Siedepunkt	
Benzol	= 80·3°	101·1°	181·4°	Phenol
Toluol	= 110·4°	80— 90°	190·1°	*o*-Kresol
			200·5°	*m*-Kresol
			201·1°	*p*-Kresol
Benzol	= 80·3°	103·5°	183·8°	Anilin
Toluol	= 110·4°	89— 93°	199·7°	*o*-Toluidin
			203·3°	*m*-Toluidin
			200·4°	*p*-Toluidin
Benzol	= 80·3°	128·0°	208·3°	Nitrobenzol
Toluol	= 110·4°	110—127°	220·4°	*o*-Nitrotoluol
			237·4°	*p*-Nitrotoluol
Anilin	= 183·8°	10°	193·8°	Methylanilin
o-Toluidin	= 199·7°	± 7°	207·0°	Methyl-*o*-Toluidin
p-Toluidin	= 200·4°		207·0°	Methyl-*p*-Toluidin

Es werden also bei all den vorhergehenden Stoffen stets die Siedepunkte der Benzolderivate in höherem Masse durch den Eintritt derselben Atomgruppe beeinflusst als die der Toluolderivate.

Vergleichen wir aber nun weiter Methylanilin und Dimethylanilin, und Anilin und Dimethylanilin mit den betreffenden Toluidinderivaten, so hört auch diese Regelmässigkeit auf; wir finden:

	Siedepunkt	Differenz	Siedepunkt	
Methylanilin	= 193·8°	— 0·7°	193·1°	Dimethylanilin
Methyl-*o*-Toluidin	= 207·0°	— 22·2°	184·8°	Dimethyl-*o*-Toluidin
Methyl-*p*-Toluidin	= 207·0°	+ 2·5°	209·5°	Dimethyl-*p*-Toluidin
Anilin	= 183·8°	+ 9·3°	193·1°	Dimethylanilin
o-Toluidin	= 199·7°	— 14·9°	184·8°	Dimethyl-*o*-Toluidin
p-Toluidin	= 200·4°	+ 9·1°	209·5°	Dimethyl-*p*-Toluidin

Wir haben also wiederum die Erscheinung, auf die schon wiederholt hingewiesen wurde: es lassen sich scheinbare Regelmässigkeiten aufstellen, dieselben werden aber stets von Ausnahmen unterbrochen.

Vergleichen wir nun einmal den Verlauf der Kurven miteinander. Wir werden das dadurch thun können, dass wir die Siedetemperaturabnahmen bei gleicher Druckabnahme für die einzelnen Stoffe vergleichen, und wir wählen dazu die Siedetemperaturabnahme, welche für alle Stoffe von 760 mm bis 33 mm statthat, und zwar aus dem Grunde wählen wir gerade 33 mm, weil es der tiefste von uns für das Benzol beobachtete Druck ist.

Tabelle 48.

	Siedetemp.-Abnahme	Differenz	Siedetemp.-Abnahme	
Benzol	= 75·9°	rund 10°	85·6°	Phenol
Toluol	= 82·7°	„ 6°	89·2°	*o*-Kresol
			88·9°	*m*-Kresol
			89·0°	*p*-Kresol
Benzol	= 75·9°	„ 14°	90·6°	Anilin
Toluol	= 82·7°	„ 11°	93·9°	*o*-Toluidin
			94·0°	*m*-Toluidin
			94·0°	*p*-Toluidin
Benzol	= 75·9°	„ 22°	97·9°	Nitrobenzol
Toluol	= 82·7°	16—21°	98·9°	*o*-Nitrotoluol
			103·6°	*p*-Nitrotoluol
Anilin	= 90·6°	rund 4°	94·7°	Dimethylanilin
o-Toluidin	= 93·9°	0·3°	94·2°	Dimethyl-*o*-Toluidin
p-Toluidin	= 94·0°	rund 4°	97·9°	Dimethyl-*p*-Toluidin

	Siedetemp.-Abnahme	Differenz	Siedetemp.-Abnahme
Benzol	= 75·9°	rund 7°	82·7° Toluol
Phenol	= 85·6°	„ 3·5°	89·2° *o*-Kresol 88·9° *m*-Kresol 89·0° *p*-Kresol
Nitrobenzol	= 97·9°	1—6°	98·9° *o*-Nitrotoluol 103·6° *p*-Nitrotoluol
Anilin	= 90·6°	0°	90·6° Methylanilin

Fast durchgängig verlaufen die Kurven der einfacheren Stoffe flacher wie die der zusammengesetzteren, Benzol flacher wie Phenol, Toluol flacher wie die Kresole, Benzol flacher wie Anilin, Toluol flacher wie Toluidin u. s. w. Eine Ausnahme bilden Anilin und Methylanilin, welche, wir wissen es schon, parallel verlaufen. Aber auch wenn wir die Benzolderivate mit den Toluolderivaten in derselben Weise vergleichen, finden wir den flacheren Verlauf der Siedekurven der einfacheren Stoffe bestätigt, indem alle Benzolderivate sich durch flachere Kurven auszeichnen als die entsprechenden Toluolderivate, so Benzol flacher wie Toluol, Anilin flacher wie Toluidin, und wenn auch sehr wenig, so doch immer noch Nitrobenzol flacher wie Nitrotoluol.

Aber auch hier erleidet die Regel eine Ausnahme. Von den Kurven des Dimethylanilins und des Dimethyltoluidins hat nicht der Anilin-Abkömmling, sondern der Toluidin-Abkömmling die flachere Kurve.

In der mittleren Spalte bringt die vorstehende Tabelle 48 die Differenzen der Siedetemperaturabnahmen zwischen den in gleicher Linie stehenden Stoffen; vergleicht man die untereinander stehenden Differenzen, so finden wir den Unterschied zwischen der Abnahme der Benzol- und Toluolderivate. Dabei zeigt sich, dass der Einfluss, den der Eintritt der gleichen Atomgruppen auch auf die Siedekurven der Benzolderivate ausübt, im allgemeinen ein grösserer ist als der, durch den Eintritt derselben Atomgruppen auf die Kurven der Toluolderivate ausgeübte.

Wir haben früher den Einfluss der gleichen eintretenden Atomgruppen auf den Siedepunkt studiert. Vergleichen wir nun aus dem angegebenen Grunde den Einfluss derselben Grösse auf den Gesamtverlauf der Siedekurve, und wie sich die zuerst beobachteten Erscheinungen, die am Siedepunkte, in der Siedekurve widerspiegeln. Im allgemeinen wird in der That unsere erste Beobachtung durch den Verlauf der ganzen Siedekurve bestätigt, prüfen wir nun, ob sich das auch im einzelnen wiederholen wird.

Ausnahmen von der Regel, dass die Siedepunkte der Toluolderivate durch Eintritt der gleichen Atomgruppe weniger beeinflusst werden als die der Benzolderivate, bildeten Methylanilin und Dimethylanilin, bei

welchen die Siedepunkte um rund 0·7° differieren, während sie bei den Toluidinen, wenigstens für die *p*-Verbindung, um 2·5° abwichen. Das gleiche galt für das Anilin und Dimethylanilin, bei welchen der Siedepunkt um etwa ebensoviel Grad differiert, wie für das Toluidin und Dimethyl-*p*-Toluidin gefunden wurde. Ebenso machte die *o*-Verbindung eine Ausnahme, bei welcher der Siedepunkt durch Eintritt der beiden Methylgruppen herabgesetzt wird, und in der That findet sich diese Ausnahme auch beim Betrachten der ganzen Siedekurve wieder. Anilin, Dimethylanilin, *p*-Toluidin und Dimethyl-*p*-Toluidin zeigen die gleichen Differenzen der Siedetemperaturabnahme; für die *o*-Verbindung ist sogar die Differenz geringer als die entsprechende zwischen Anilin und Dimethylanilin. Was wir also an so ganz allgemeinen Erscheinungen an den Siedepunkten beobachten konnten, findet sich in der That hier auch in gleicher Weise in dem Verlauf der ganzen Siedekurve wieder.

Wie man ersieht, ist aber eine Durchführung des Vergleiches der Siedekurven eine recht umständliche Arbeit und dazu noch wenig übersichtlich; ich habe deshalb einen Weg eingeschlagen, der erlaubt, aus einer einzigen Tabelle alle wünschbaren Vergleichsmomente abzulesen. Ich habe eine Kurve von sehr steilem Verlauf als Vergleichskurve gewählt, und zwar die bis dahin als steilste von mir bestimmte: das Diäthylanilin, habe für drei Punkte der Kurve, 350 mm, 33 mm und 10 mm, die der Druckabnahme entsprechende Siedetemperaturabnahme bestimmt, dann für alle bis dahin bestimmten Stoffe dieselben Grössen, diese von den für das Diäthylanilin erhaltenen Werten abgezogen und damit bestimmt, um wie viel sich die verschiedenen Siedekurven der Vergleichskurve genähert haben, z. B.

Siedepunkt des Diäthylanilins bei 760	350	33	10 mm
215·5	187·0	118·6	91·9°
Siedetemperatur-Abnahme bis	28·5	96·9	123·6°
Siedepunkt der Propionsäure bei 139·9	117·3	63·6	41·8°
Siedetemperatur-Abnahme bis	22·6	76·6	98·1°
Annäherung der Kurven bis	5·9	20·3	25·5°

D. h. mit anderen Worten, ich bestimme das Produkt aus der Differenz der Tangenten der Winkel, die für gleiche Drucke die Siedekurven mit der Abcissenachse bilden, mit dem Abstand des Schnittpunktes der geometrischen Tangenten von der Ordinate. Da ich von der steilsten Kurve ausgehe, so zeigen die flachsten Kurven die grössten Zahlen; je mehr die Krümmung sich der des Diäthylanilins nähert, um so geringer wird die Differenz werden; zwei Kurven mit gleich grossen Differenzen werden parallel laufen, und von der Höhe des Siedepunktes

selbst habe ich mich, da ich nur die Neigung der Kurve zur Abscissenachse betrachte, völlig frei gemacht, ein Vorteil, der unmittelbar in die Augen springt. Ich will nun die erste derartige Tabelle, die ich Ende 1894 aufstellte, wenn sie auch die später bestimmten Stoffe noch nicht mit umfasst, wiedergeben, nur den im Laufe der Zeit vorgenommenen Korrekturen an den Zahlenwerten will ich Rechnung tragen, die Tabelle wird so laut für sich selbst sprechen, dass ich die Gründe, weshalb ich auf sie zurückgreife, gar nicht besonders zu betonen brauche.

Tabelle 49.

Annäherung der Siedekurven an die Siedekurve des Diäthylanilins.

	Name	Sdp. 760 mm	bis 350 mm	bis 33 mm	bis 10 mm	Parallel mit:
1	Wasser	100·0°	8·2°	27·7°	35·0°	
2	Äthylalkohol	78·0	10·4	34·4	43·6	
3	Ameisensäure	100·8	5·3	17·8	22·8	4, 8 (?)
4	Essigsäure	118·6	5·2	17·6	22·6	3, 8 (?)
5	Propionsäure	140·3	6·2	19·3	25·2	6
6	Isobuttersäure	153·6	5·5	19·3	25·0	5
7	Norm. Buttersäure	162·9	5·5	18·3	23·5	
8	Isovaleriansäure	175·1	4·7	16·5	22·5	3 (?), 4 (?)
9	N. Valeriansäure	184·4	5·0	13·6	20·0	
10	Chloressigsäure	188·9	4·0	14·5	19·4	
11	Isokapronsäure	199·7	3·9	13·7	18·0	
12	Norm. Kapronsäure	205·7	3·5	12·4	16·7	
13	Norm. Heptylsäure	221·2	2·8	10·7	15·3	
14	Norm. Kaprylsäure	237·5	1·9	6·7	10·3	
15	N. Pelargonsäure	253·4	1·1	4·6	6·8	16, 36
16	Norm. Kaprinsäure	268·4	1·1	4·4	6·9	15, 36
17	Benzol	80·3	5·2	21·0	25·4	
18	Toluol	110·5	3·5	14·1	17·6	11
19	Brombenzol	155·5	0·1	4·7	8·7	
20	Benzaldehyd	178·3	+ 0·4	4·2	7·3	
21	Phenol	181·4	2·9	11·3	15·7	
22	Anilin	183·8	1·7	6·3	8·9	26
23	Dimethyl-*o*-Toluidin	184·8	0·7	2·7	5·0	25 (?), 28, 29
24	Benzonitril	190·6	+ 1·0	0·5	2·1	31
25	Dimethylanilin	193·1	0·1	2·2	3·6	23(?), 28, 29(?), 32
26	Methylanilin	193·8	1·7	6·3	9·0	22
27	Benzoylchlorid	197·1	+ 0·9	+ 0·8	0·3	31, 37
28	Methylbenzoat	197·5	0·9	2·2	4·4	23, 25, 29, 32 (?)
29	Toluidin	199·7	0·4	3·0	4·9	23, 25 (?), 28
30	*m*-Kresol	200·5	2·8	8·0	10·9	
31	Acetophenon	201·5	+ 0·3	0·0	1·1	24, 27, 37
32	Äthylanilin	204·0	+ 0·5	1·9	3·4	25, 28 (?)
33	Benzylalkohol	205·0	1·2	7·3	11·2	
34	Nitrobenzol	208·3	0·8	1·0	0·7	37
35	Dimethyl-*p*-Toluidin	209·2	+ 0·3	+ 0·2	0·8	
36	Benzoësäure	249·0	0·9	5·5	7·1	15, 16

Zu der Tabelle ist noch zu bemerken, dass die mit + bezeichneten Zahlen zeigen, dass die Temperaturabnahme bis zu dem betreffenden

Drucke um den entsprechenden Wert höher als die des Diäthylanilins gefunden wurde, und dass die Temperaturabnahme bis zu 10 mm Druck für Alkohol, Benzol und Toluol nicht bestimmt, sondern berechnet wurde.

In der letzten Spalte ist die Nummer derjenigen Stoffe angeführt, mit welchen die betreffende Siedekurve parallel verläuft, d. h. für welche die Annäherung an die Kurve des Diäthylanilins denselben Wert annimmt. Es ist nun unmöglich zu verlangen, dass die Zahlen, die auf so kompliziertem Wege durch mehrfache Subtraktion von Werten die selbst leicht, um 0·1 und 0·2 schwanken können, absolut stimmen, und habe ich deshalb als parallel solche Kurven angesehen, bei denen die errechneten Werte noch innerhalb 1° schwanken. Da nun eine Abweichung nach unten wie auch nach oben vorkommen kann, so kann es geschehen, dass zwei Kurven als parallel mit einer dritten laufend angesehen wurden, die doch nicht untereinander parallel laufen; das ist z. B. bei Methylbenzoat, Toluidin und Äthylanilin der Fall. In der Tabelle sind die Stoffe vom Wasser ab, nach der Höhe ihrer Siedepunkte, geschieden in aliphatische und aromatische, geordnet. Gewählt wurden die Drucke 350 mm, als etwa der mittlere unserer Siedekurve, 33 mm, weil bei diesem für sämtliche Stoffe noch Beobachtungen vorlagen, 10 mm, um auch noch einen tieferen Druck, für den wenigstens sehr viele Beobachtungen sich fanden, aufführen zu können.

Betrachten wir nun die Ergebnisse des in der Tabelle ausgeführten Vergleichs.

Ganz allgemein fällt zuerst auf: 1. dass die Kurven der fetten Stoffe wesentlich flacher verlaufen als die der aromatischen Verbindungen, auch dann, wenn dieselben einen gleichen oder einen höheren Siedepunkt zeigen, was sich in der grösseren Annäherung der Kurve des Diäthylanilins zu erkennen giebt; 2. dass infolge dessen im allgemeinen keine Kurve der fetten Stoffe mit irgend einer der aromatischen auch nur annähernd parallel läuft. Eine Ausnahme davon bildet das Toluol, aber sicher haben wir es hier mit einer Zufälligkeit zu thun, denn die der Toluolkurve parallele gehört der Isokapronsäure an, die um 90° höher siedet als das Toluol, und dann die Benzoësäure, die mit der etwa gleich hoch siedenden *N*-Pelargonsäure parallel verläuft.

Einen besonders flachen Verlauf zeigen auf der aromatischen Hälfte der Tabelle etwa Toluol, und Benzol auf der aliphatischen Wasser und Alkohol. Dabei hat jedoch nicht, wie man annehmen sollte, das Wasser, sondern der Äthylalkohol die flachste Kurve, was allerdings mit der

Beobachtung zusammentrifft, dass die kohärenteren[1]) Molekeln der aromatischen Verbindungen durch gleichen Druckwechsel mehr influiert werden als diejenigen der Körper aus der Fettreihe, was ja in dem oben betonten flacheren Verlauf der Kurven der fetten Verbindungen zur Geltung kommt.

Wie Äthylalkohol und Wasser durch besonders flache Kurven gekennzeichnet werden, so auch, sehen wir von dem Benzol und Toluol ab, in der aromatischen Reihe, Phenol, *m*-Kresol, Benzylalkohol und Benzoësäure, welchen allen die charakteristische *OH*-Gruppe zukommt. Dabei zeigt sich auch die schon früher von mir bemerkte Regelmässigkeit, dass die Kurven verwandter Stoffe mit sinkendem Siedepunkt bei 760 mm flacher verlaufen.

Benzylalkohol	Siedepunkt bei 760 mm 205·0	Annäherung	7·3
m-Kresol	„ „ „ „ 200·0	„	8·0
Phenol	„ „ „ „ 181·4	„	11·3

Der flache Verlauf der Kurven kommt ja, wie wir gesehen haben, in der grösseren Annäherung an die Kurve des Diäthylanilins zum Ausdruck.

Dasselbe gilt, wie ebenfalls früher bemerkt, für die fetten Säuren, von der Propionsäure aufwärts, bei denen wir ja auch die Karboxylgruppe $C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$ schreiben können.

Wie weit wir es aber hierbei mit einer allgemeinen Regel, die durch das Vorhandensein der *OH*-Gruppe bedingt wird, zu thun haben, lässt sich jetzt natürlich noch nicht mit Bestimmtheit feststellen.

Betrachten wir nun die Kurven, die miteinander parallel verlaufen, so zeigt wiederum ein Blick auf die Tabelle, dass, abgesehen von dem einen Falle, Toluol und Isokapronsäure, nur Stoffe, allerdings geteilt in fette und aromatische, von nahezu demselben Siedepunkt, oder wenigstens von nicht gar zu weit voneinander entfernten Siedepunkten, diese Erscheinung zeigen. Auch der Siedepunkt der Benzoësäure ist dem der Pelargonsäure wie gesagt sehr nahe, und beide führen die *OH*-Gruppe.

[1]) Unter „kohärenten Molekeln" verstehe ich solche, in denen wie in den ringförmigen Benzolderivaten, die Atome in einem engeren gegenseitigen Zusammenhange stehen werden, als in den langen kettenförmigen Molekeln der Fettreihe, die man etwa als „diffuse Molekeln" bezeichnen könnte; und ebenso bezeichne ich solche Molekeln als kohärente, bei denen die geringe Zahl von Atomen ein näheres Zusammengerücktsein derselben voraussetzen lässt. Ich benutze hier die schematische Ausdrucksweise der Konstitutionsformeln, ohne mich damit irgendwie auf dieselbe verpflichten zu wollen; denn ich glaube mit Brühl, dass der Stickstoff keine Konstitutionsformel hat, aber nicht nur dieser allein.

Von den Fettsäuren laufen parallel Ameisensäure, Essigsäure und Isovaleriansäure, inwiefern das letztere richtig ist, bleibt allerdings, bei der Eigenschaft der Isovaleriansäure als eines nicht einheitlichen Stoffes, fraglich. Weiter sind in der oben genannten Einschränkung parallel: Isobuttersäure und Propionsäure, und endlich Valeriansäure und Monochloressigsäure. Der Parallelismus dieser Stoffe bietet offenbar nichts Auffallendes. Nur etwa folgendes wäre zu bemerken. Der Siedepunkt der Essigsäure wird durch Eintritt eines Chlors um 70° erhöht, die beiden Kurven nähern sich bis 33 mm um 4°; nur um weniges mehr wird der Siedepunkt des Benzols durch Eintritt eines Broms beeinflusst, der Siedepunkt steigt um 75°, dagegen nähern sich in diesem Falle die Kurven um volle 16° für das gleiche Intervall. Wir haben demnach wieder die Erscheinung, dass die kohärenten aromatischen durch Druckänderung wesentlich mehr beeinflusst werden als die diffusen fetten Molekeln. Dieser, wie es scheint durch den verschiedenen Aufbau der Molekeln begründete Unterschied in dem Verhalten gegen Änderung des Druckes, den wir soeben, und bei den fetten und aromatischen Verbindungen, wie auch beim Wasser und Äthylalkohol, nachgewiesen haben, lässt sich auch sonst noch bei dem Vergleich anderer Stoffe mit fetten und aromatischen Verbindungen nachweisen.

Etwa den gleichen Siedepunkt bei 760 mm haben:

Norm. Valeriansäure	184·5°
Dimethyl-*o*-Toluidin	184·8°
Jod	185·3°

Unter 100 mm dagegen sieden:

Norm. Valeriansäure bei	128·2°
Dimethyl-*o*-Toluidin „	118·1°
Jod bei	117·0°

Also beträgt die Abnahme für das gleiche Druckintervall bei:

Norm. Valeriansäure	56·3°
Dimethyl-*o*-Toluidin	66·7°
Jod	68·3°

Je kohärenter die Molekel, um so grösser ist die Abnahme, um so steiler der Verlauf der Kurve.

Zu bemerken ist dabei noch, dass das Jod bei 117° flüssig ist, da der Schmelzpunkt desselben bei 114·2° liegt.

Von den aromatischen Stoffen laufen parallel:

1.	Anilin	Siedepunkt 760:	183·8°	$C_6H_5—NH_2$
	Methylanilin	„ „	193·8°	$C_6H_5—NH(CH_3)$
2.	Dimethylanilin	„ „	193·1°	$C_6H_5—N(CH_3)_2$
	Äthylanilin	„ „	204·0°	$C_6H_2—NH(C_2H_5)$

	Methylbenzoat	Siedepunkt 760:	197·5°	$C_6H_5—COOCH_3$
	Toluidin (?)	„ „	199·7°	$C_6H_4—NH_2—CH_3$
	Dimethyl-*o*-Toluidin	„ „	184·8°	$C_6H_4—N(CH_3)_2—CH_3$
3.	Benzonitril	„ „	190·6°	$C_6H_5—CN$
	Acetophenon	„ „	201·5°	$C_6H_5—CO—CH_3$
	Diäthylanilin	„ „	215·5°	$C_6H_5—N(C_2H_5)_2$
	Benzoylchlorid	„ „	197·1°	$C_6H_5—COCl$
4.	Nitrobenzol	„ „	208·3°	$C_6H_5—NO_2$
	Diäthylanilin	„ „	215·5°	$C_6H_5—N(C_2H_5)_2$

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass sich bis in die Einzelheiten zu verfolgende Regelmässigkeiten in der That bei einem Betrachten von ganzen Kurvenstücken so wenig ableiten lassen als für einzelne Siedepunkte.

Bei einem Betrachten der aliphatischen Stoffe macht es den Eindruck, als wenn doch die früher aufgestellte Regel, dass die Steilheit der Kurve mit dem Siedepunkt zunehme, einigermassen in Geltung sei; dass es in der That nicht an dem ist, ist schon früher nachgewiesen und später bestätigt worden; ganz besonders deutlich wird aber das Unrichtige dieser Annahme, als einer allgemeinen Regel, sich ergeben, wenn man die oben angeführten aromatischen Stoffe nach der Steilheit der Kurven, d. h. nach der Annäherung an das Diäthylanilin ordnet, wie das in Tabelle 50 geschehen soll.

Tabelle 50.

Annäherung bis 10 mm	Siedepunkt bei 760 mm	
0·3°	197·1°	Benzoylchlorid
0·7	208·3	Nitrobenzol
0·8	209·2	Dimethyl-*p*-Toluidin
1·1	201·5	Acetophenon
2·1	190·6	Benzonitril
3·4	204·0	Äthylanilin
3·6	193·1	Dimethylanilin
4·4	197·5	Methylbenzoat
4·9	199·7	Toluidin
5·0	148·8	Dimethyl-*o*-Toluidin
7·1	249·0	Benzoësäure
7·3	178·3	Benzaldehyd
8·7	155·5	Brombenzol
8·9	183·8	Anilin
9·0	193·8	Methylanilin
10·9	200·5	*m*-Kresol
11·2	205·0	Benzylalkohol
15·7	181·4	Phenol
17·6	110·5	Toluol
25·4	80·3	Benzol

Ziehen wir zum Schluss das Gesamtresultat aus den Betrachtungen der Siedepunktsregelmässigkeiten, die sich aus dem Vergleich ganzer Stücke der Siedekurven ableiten lassen, so müssen wir sagen, dass nicht viel Neues hat beigebracht werden können. Was ich schon früher des öfteren betont habe, dass die Vielzahl der Kräfte, die die Höhe des Siedepunktes für jeden beliebigen Druck bedingen, es äusserst schwierig erscheinen lässt, Gesetzmässigkeiten aufzufinden, ist auch durch unsere jetzigen Beobachtungen vollauf bestätigt worden. Nur sehr allgemeine Regelmässigkeiten und Gesetzmässigkeiten werden sich bei einer noch weiteren Beherrschung des Materials eventuell ergeben; die Hoffnung aber, Zahlenwerte aufzufinden, die den Unterschied in der chemischen Zusammensetzung genau ausdrücken, wird sich dagegen kaum erfüllen. Welcherlei Gründe da mitwirken, darauf werde ich noch später zurückkommen.

Wir sind also nur in der Lage, Gesetzmässigkeiten aller allgemeinster Natur aufzustellen, wie z. B. den Einfluss der Druckänderung auf kohärente und weniger kohärente Molekeln; aber auch da müssen wir noch auf eine Unregelmässigkeit hinweisen.

Wasser und Ameisensäure haben etwa den gleichen Siedepunkt. Dass die Molekel des Wassers von den beiden die kohärentere ist, daran dürfte kaum gezweifelt werden; es sollte demnach die Kurve des Wassers die gekrümmtere, die der Ameisensäure die flachere sein, und doch ist das nicht der Fall, denn für das Druckintervall 760—33 mm beträgt die Siedetemperaturabnahme:

des Wassers	69·2°
die der Ameisensäure	79·1°

Die Eigentümlichkeit, dass die aromatischen sich von den aliphatischen Stoffen generell trennen, nach dem Verlauf der Siedekurve, wie das Tabelle 49 in so überaus sprechender Weise erkennen lässt, musste ohne weiteres daran erinnern, dass eine ebensolche generelle Trennung für dieselben Stoffgruppen in der Lichtzerstreuung bereits bekannt ist.

So zerstreut Benzol das Licht fast dreimal so stark als der Äthylalkohol, während, trotz des nur um 2° verschiedenen Siedepunktes, die Siedetemperaturabnahme von 760—10 mm für das Benzol 18° mehr beträgt als für den Äthylalkohol, und von den oben angeführten, Wasser und Ameisensäure, deren Siedepunkte nur um 1° differieren, hat die Ameisensäure, deren Siedetemperaturabnahme von 760—10 mm um 12° grösser ist als die des Wassers, ebenfalls die bei weitem grössere zerstreuende Kraft. Es schien mir deshalb von Interesse, der Frage nach einer Analogie des Verhaltens der Stoffe gegenüber der

Lichtzerstreuung und der Siedetemperaturabnahme bei Abnahme des Druckes weiter nachzugehen. Eine missverstandene Bemerkung Brühls[1]) liess mich annehmen, dieser hervorragende Forscher auf dem Gebiete der Optik setzte voraus, dass die beiden dimethylierten Toluidine, auf die, wie ich schon sagte, gerade Herr Brühl mich aufmerksam gemacht hatte, die gleiche Dispersion zeigten, während denselben meiner, aus der oben gegebenen Beobachtungen abgeleiteten Anschauung nach, wegen der verschiedenen Siedetemperaturabnahme auch eine verschiedene Dispersion zukommen musste. Dieses, übrigens der kurzen Fassung wegen, die Brühl seinem auszüglichen Bericht gegeben, verzeihliche Missverständnis wäre unschwer zu heben gewesen, wenn Herr Arndt, den ich mit der Zusammenstellung des bisher vorhandenen bezüglichen Materials betraut hatte, Brühls Originalarbeit, in der ihm zur Verfügung stehenden Zeitschrift für physikalische Chemie genau durchgenommen hätte, denn da fanden sich in der That, meiner Auffassung entsprechend, die optischen Konstanten der beiden dimethylierten Toluidine, als voneinander verschieden, bereits angegeben. Von irgend welchem Einfluss auf die Arbeit selbst ist dies kleine Missverständnis natürlich nicht gewesen, da ja meine Ansicht in beiden Fällen nur bestätigt wurde, immerhin wurde der experimentelle Beweis meiner Ansicht der Grund zu einem weiteren Nachgehen derselben.

Die erste Zusammenstellung, die, wie gesagt, Herr Arndt in meinem Auftrag ausführte, bestätigte im allgemeinen das, was aus der Tabelle 49 von mir abgeleitet war, und dies veranlasste mich, mit Herr Arndt gemeinschaftlich der ganzen Frage im einzelnen näher zu treten.

IX. Teil.

In Gemeinschaft mit K. Arndt.

Einmal wurden die im VII. Teil abgehandelten Siedekurven bestimmt, dann bestimmte Arndt, da uns damals im physikalisch-chemischen Institut ein guter Spektralapparat noch nicht zur Verfügung stand, im physikalischen Institut unter Herrn Hagenbachs Leitung mit den vorzüglichen Apparaten der Anstalt die Brechungsindices für

1. Normal-Butylalkol, $C_4H_9—OH$,
2. Trimethylenbromid, $CH_2Br—CH_2—CH_2Br$ } $C_3H_6Br_2$,
3. Propylenbromid $CH_3—CHBr—CH_2Br$ }
4. Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$,
5. Methylanilin, $C_6H_5(NH.CH_3)$,

[1]) Ber. d. d. chem Ges. **28**, 2391 (1895).

6. Äthylanilin, $C_6H_5(NH.C_2H_5)$,
7. Diäthylanilin, $C_6H_5N(C_2H_5)_2$,
8. *m*-Toluidin, $C_2H_5(CH_3)(NH_2)$,
9. Dimethyl-*o*-Toluidin, } $C_6H_4(CH_3)N(CH_3)_2$,
10. Dimethyl-*p*-Toluidin, }
11. *o*-Chloranilin } $C_6H_4(NH_2)Cl$,
12. *m*-Chloranilin }
13. *a*-Chlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$.

Desgleichen unter meiner Leitung die spezifischen Gewichte für die gleichen Stoffe, die natürlich mit Rücksicht auf den vorzunehmenden Vergleich gewählt worden waren. Diese Bestimmungen der spezifischen Gewichte und Brechungsindices sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 51.

Spezifische Gewichte und Brechungsindices bei 20·0°.

Substanz	d_4^{20}	n_α	n_D	n_β	n_γ
Normal-Butylalkohol	0·80978	1·39732	1·39931	1·40405	1·40812
Trimethylenbromid	1·97746	1·51873	1·52324	1·53205	1·53964
Propylenbromid	1·93326	1·51659	1·51976	1·52966	1·53736
Nitrobenzol	1·20328	1·54641	1·55319	1·57165	1·58951
Methylanilin	0·98912	1·56452	1·57144	1·58942	1·60611
Äthylanilin	0·96315	1·54994	1·55593	1·57239	1·58761
Diäthylanilin	0·93507	1·53612	1·54206	1·55815	1·57294
m-Toluidin	0·98912	1·56232	1·56859	1·58509	1·59991
Dimethyl-*o*-Toluidin	0·92859	1·52123	1·52643	—	1·55201
Dimethyl-*p*-Toluidin	0·92870	1·54106	1·54706	—	1·58002
o-Chloranilin	1·21253	1·58289	1·58951	1·60691	1·62270
m-Chloranilin	1·21564	1·58805	1·59305	1·61232	1·62852
a-Chlornaphtalin	1·19382	1·62486	1·63321	1·66541	1·67650

Für unseren Vergleich wäre es nun von grösstem Werte gewesen, einen allgemein gültigen, von Willkürlichkeiten freien Ausdruck, dessen Grösse nur von der chemischen Beschaffenheit des betreffenden Stoffes abhängt, für die Siedekonstante zu gewinnen. Jedoch ist es bis jetzt noch nicht gelungen, in exakter Weise den Zusammenhang zwischen Dampfspannkraft und Temperatur durch eine Gleichung auszudrücken. Ich kann hier im Auszug nicht noch einmal auf diese Frage eingehen, ich muss wieder auf die ausführlichen Veröffentlichungen verweisen; nur auf einen Punkt will ich eingehen. Winkelmann[1]) hat eine Gleichung aufgestellt, die in ihrer einfacheren Form lautet:

$$t_n = (a + b)\, n^c - a$$

worin bezeichnet:

[1]) Wied. Ann. **9**, 210 (1883).

t_n die Temperatur des gesättigten Dampfes unter dem Drucke von n-Atmosphären; a und b zwei konstante Grössen, welche von der Natur des Dampfes abhängen, und c ebenfalls eine konstante Grösse $\frac{d_n}{d}$ [1]). Die Konstanten a und b haben eine einfache Bedeutung: setzt man $n = 1$, so wird $t_1 = b$, d. h. b bezeichnet die Temperatur, bei welcher der Dampf die Spannkraft von einer Atmosphäre besitzt; setzt man ferner $n = 0$, so wird $t_0 = -a$, d. h. bei der Temperatur $-a$ beginnt die Flüssigkeit sich in Dampf zu verwandeln, $-a$ ist dann die Siedetemperatur im absoluten Vakuum, die Dühringsche „Verdampfungsgrenze".

Es wäre nun wünschenswert, als „Siedekonstante" für die Änderung des Siedepunktes mit dem Drucke das Temperaturintervall zwischen der Verdampfungsgrenze und der kritischen Temperatur zu nehmen, innerhalb dessen der Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand überhaupt möglich ist; aber ebenso wie der Ermittelung der kritischen Temperatur, so stellen sich auch der Bestimmung der Verdampfungsgrenze recht erhebliche Schwierigkeiten entgegen, wie das die folgenden Beispiele deutlich machen mögen.

Aus der Formel

$$t_n = (a + b)\, n^c - a$$

folgt für zwei beliebige Drucke n_1 und n_2

$$\frac{t_1 + a}{t_2 + a} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^c.$$

Der Wert dieses Quotienten ist also nur von dem Verhältnis dieser beiden Drucke abhängig, nicht von den Drucken selbst; oder anders ausgedrückt:

„Zählt man die Siedetemperaturen eines Stoffes in °C. von der Verdampfungsgrenze an, so ist das Verhältnis zweier Siedetemperaturen nur von dem Verhältnis der zugehörigen Drucke, nicht von diesen selbst abhängig."

Wählt man zwei andere Drucke n_3 und n_4 so, dass $n_3 : n_4 = n_1 : n_2$ ist, so wird:

$$\frac{t_3 + a}{t_4 + a} = \left(\frac{n_3}{n_4}\right)^c = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^c = \frac{t_1 + a}{t_2 + a};$$

daraus folgt die Verdampfungsgrenze:

$$-a = \frac{(t_1 . t_4) - (t_2 . t_3)}{t_1 - t_2 - t_3 + t_4}.$$

[1]) Vergl. hierzu die citierte Abhandlung.

Ich habe weiter oben die ausgezeichnet übereinstimmenden Resultate, die ich mit Toennies für das *p*-Kresol erhalten habe, mitgeteilt, bei welchem von 17 miteinander verglichenen Punkten nur 6 eine Abweichung von 0·1° zeigten, so dass die mittlere Abweichung 0·035° beträgt.

Dieses durchaus übereinstimmende Material wurde zur Berechnung der Verdampfungsgrenze benutzt, und zwar wurde einmal angenommen:

$n_1 = 300\,\text{mm}$, $n_2 = 150\,\text{mm}$, $n_3 = 10\,\text{mm}$, $n_4 = 5\,\text{mm}$,

ein zweites Mal:

$n_1 = 125\,\text{mm}$, $n_2 = 62{\cdot}5\,\text{mm}$, $n_3 = 10\,\text{mm}$, $n_4 = 5\,\text{mm}$,

und drittens:

$n_1 = 100\,\text{mm}$, $n_2 = 50\,\text{mm}$, $n_3 = 10\,\text{mm}$, $n_4 = 5\,\text{mm}$.

Dabei fanden sich folgende Abweichungen der Siedetemperaturen in den beiden Beobachtungsreihen:

t_{150}	= 149·4°	für	*p*-Kresol	I
	= 149·5°	„	„	II
$t_{62{\cdot}5}$	= 126·4°	„	„	I
	= 126·5°	„	„	II
t_{50}	= 121·3°	„	„	I
	= 121·4°	„	„	II

Alle anderen Zahlen waren die gleichen, und doch berechnet sich die Verdampfungsgrenze:

1. für *p*-Kresol I bei

$t_1 = 170{\cdot}0°$, $t_2 = 149{\cdot}4°$, $t_3 = 88{\cdot}6°$, $t_4 = 76{\cdot}5°$,

$-a = -27{\cdot}3°$.

für *p*-Kresol II aus

$t_1 = 170{\cdot}0°$, $t_2 = 149{\cdot}5°$, $t_3 = 88{\cdot}6°$, $t_4 + 76{\cdot}5°$,

$-a = -28{\cdot}7°$.

2. für *p*-Kresol I bei

$t_1 = 144{\cdot}4°$, $t_2 = 126{\cdot}4°$, $t_3 = 88{\cdot}6°$, $t_4 = 76{\cdot}5°$,

$-a = -25{\cdot}8°$.

für *p*-Kresol II aus

$t_1 = 144{\cdot}4°$, $t_2 = 126{\cdot}5°$, $t_3 = 88{\cdot}6°$, $t_4 = 76{\cdot}5°$,

$-a = -27{\cdot}8°$.

3. von *p*-Kresol I aus

$t_1 = 138{\cdot}4°$, $t_2 = 121{\cdot}3°$, $t_3 = 88{\cdot}6°$, $t_4 = 76{\cdot}5°$,

$-a = -31{\cdot}9°$.

von *p*-Kresol II aus

$t_1 = 138{\cdot}4°$, $t_2 = 121{\cdot}4°$, $t_3 = 88{\cdot}6°$, $t_4 = 76{\cdot}5°$,

$-a = -34{\cdot}4°$.

Demnach weichen die Zahlen für die Verdampfungsgrenze, obwohl wir es hier offenbar mit vorzüglich genauen Bestimmungen zu thun

haben, einmal, je nachdem wir diese oder jene Drucke unserer Rechnung zu Grunde legen, bis auf 8·6° voneinander ab, und selbst, wenn wir dieselben Drucke nehmen, differieren die berechneten Werte bei einer Änderung von nur 0·1° um 2·5°.

Da nun so genaue Daten, wie sie hier zu Gebote standen, höchst selten sind — ich verweise nur auf die oben zusammengestellten Tabellen der verschiedenen Beobachtungen an den normalen fetten Säuren — so ergiebt sich daraus, dass ein praktischer Wert der Berechnung der Verdampfungsgrenze für unsere Zwecke nicht zukommt, dass wir also darauf verzichten müssen, diese Grösse als Anfangspunkt von dem aus wir zählen könnten, für unsere Siedekurve in Betracht zu ziehen.

Aus dieser grossen Beweglichkeit der so berechneten Verdampfungsgrenze erklärt sich denn auch, dass nach den Berechnungen von Tesse die Verdampfungsgrenze des Acetophenons um rund 14° unterhalb der des Benzoylchlorids liegt, während bei 760 mm das Acetophenon um 4·4° und bei 10 mm um 5·2° höher siedet.

Da wir aus diesen Gründen unsere Siedekonstante nicht von der Verdampfungsgrenze bis zur kritischen Temperatur zählen können, so wählen wir dafür zwei, aber für alle Stoffe gleiche Stücke der Siedekurve, indem wir die Siedetemperaturabnahmen mit einander vergleichen, die einer Druckabnahme von 760—50 mm und von 760—10 mm entsprechen.

Was die Molekulardispersion anlangt, so hat Brühl in seinen späteren Arbeiten dafür den Ausdruck:

$$\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

gewählt, worin $n\gamma$ und $n\alpha$ die Brechungsindices für die Wasserstofflinien H_γ und H_α, M das Molekulargewicht, und d das bei derselben Temperatur wie der Brechungsindex bestimmte spezifische Gewicht, bezogen auf Wasser von 4°, bedeutet.

Brühl hat nachgewiesen, dass der Quotient

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

innerhalb weiter Temperaturgrenzen einen recht konstanten Wert besitzt, der nur von der Natur des betreffenden Stoffes abhängt.

Auch wir wollen daher für die Molekulardisperson diesen Ausdruck verwenden. Um nun die von uns beobachtete Analogie zwischen den optischen Erscheinungen und der Siedeerscheinung eingehend zu studieren, ist in den folgenden ausführlichen Tabellen alles erreichbare Material, aus den von mir oder unter meiner Leitung ausgeführten Ar-

beiten, aus den Tabellenwerken von Landolt und Börnstein, und aus Carnelleys „Melting- and Boyling-Point Tables" zusammengestellt, und sind wir in der Lage, an 80 verschiedenen Stoffen, die wir in Gruppen chemisch verwandter Individuen geordnet haben, den Vergleich durchführen zu können. Das Resultat dieses Vergleiches wird nach jeder Gruppe einzeln besprochen werden.

Neben Namen und Formel bringen die Tabellen:

M = Molekulargewicht,
d_4^{20} = spezifisches Gewicht bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°,
760 = Siedepunkt bei 760 mm Druck,
$S_{760}-S_{50}$ = Siedetemperaturabnahme für die Druckabnahme von 760—50 mm,
$S_{760}-S_{10}$ = Siedetemperaturabnahme für die Druckabnahme von 760—10 mm,
0 = Molekulardispersion:

$$\frac{n_\gamma^2-1}{n_\gamma^2+2}\cdot\frac{M}{d}-\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\cdot\frac{M}{d}.$$

Bei den Siedetemperaturangaben, die nicht aus dem Basler physikalisch-chemischen Laboratorium stammen, ist die Litteratur angeführt. Für die optischen Zahlen zeigen die Buchstaben die Namen der Autoren an, und zwar bedeutet: *A* Arndt, *Be* Berliner, *Br* Brühl, *G* Gladstone, *H* Haagen, *L* Landolt.

Mögen nun die Tabellen folgen:

Tabelle 52.

Alkohole.

Nr.	Substanz	Formel	M	d_4^{20}	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O
1	Methylalkohol	CH_4O	32	0·795	66·2°	56·8°	81·0°	0·19 *L*
2	Äthylalkohol	C_2H_6O	46	0·791	78·0	56·8	80·0	0·30 *Korten*
3	Propylalkohol	C_3H_8O	60	0·804	97·4	58·9	84·6	0·41 *Br*
4	*N*-Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	74	0·810	117·6	60·7	86·6	0·52 *A*
5	Iso-Butylalkohol			0·806	108·4	60·9	86·7	0·51 *L*
6	Iso-Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	88	0·810	131·0	64·0	90·7	0·64 *Br*
7	Benzylalkohol	C_7H_8O	108	1·043	205·0	82·6	112·4	1·37 *L*

Bei den Alkoholen zeigt sich recht deutlich das Wachsen der optischen Konstanten mit dem der Siedetemperaturabnahme, und da, wo die Siedekurven, wie beim Normal- und Iso-Butylalkohol, parallel laufen, zeigen die optischen Konstanten gleichen Wert, obwohl die Siedepunkte

bei 760 mm nicht gleich sind. Wir wollen noch ausdrücklich darauf aufmerksam machen, dass die Bestimmungen am Normal-Butylalkohol, behufs Prüfung des von uns beobachteten Zusammenhanges zwischen den beiden Konstanten angestellt wurden und unsere Vermutung bestätigten. Nicht wieder findet sich der Parallelismus des Methyl- und Äthylalkohols in den optischen Werten. Wir werden darauf noch bei Säuren zurückkommen. Ausserordentlich herausfallend sind beide Werte für den einen beobachteten aromatischen Alkohol, den Benzylalkohol; wenn auch sein Siedepunkt bei 760 mm mit 205° den des höchstsiedenden fetten Alkohols erheblich übersteigt, so übertreffen doch die für den Benzylalkohol gefundenen Werte die entsprechenden, aus den fetten Alkoholen abzuleitenden, erheblich. Der Iso-Amylalkohol siedet um 64·8° höher als der Methylalkohol, die Siedetemperaturabnahme S_{760} bis S_{10} wächst um 9·7°, die optische Konstante um 0·45; bei dem um 74·9° höher als der Iso-Amylalkohol siedenden Benzylalkohol, dagegen wächst die Siedetemperaturabnahme für dasselbe Druckintervall um 21·7° und die optische Konstante um 0·73.

Tabelle 53.

Säuren.

Nr.	Substanz	Formel	M	d_4^{20}	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O
8	Ameisensäure	CH_2O_2	46	1·219	100·8°	70·5	100·8	0·23
9	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	1·050	118·6	70·7	101·0	0·32
10	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	0·995	140·0	69·0	98·4	0·42
11	Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	0·959	163·6	70·1	100·1	0·54
12	Iso-Buttersäure			0·949	153·6	69·4	98·6	0·53
13	Iso-Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102	0·930	175·1	72·2	101·1	0·66
14	Iso-Kapronsäure	$C_6H_{12}O_2$	116	0·924	199·7	74·4	105·6	0·77

Bei den Säuren findet sich nicht ganz die gleiche Regelmässigkeit der Beziehung der optischen zur Siedekonstante, wie wir sie bei den Alkoholen sahen. Zwar findet sich der nahezu parallele Verlauf der Siedekurven der Buttersäure und Iso-Buttersäure in den betreffenden optischen Konstanten auch ausgedrückt, nicht dagegen derjenige der Ameisensäure und Essigsäure, ebensowenig wie dies bei dem entsprechenden Methyl- und Äthylalkohol der Fall ist und der Parallelismus Propion-Isobuttersäure. Der Grund dafür ist wohl zum Teil darin zu suchen, dass die in diesen Reihen regelmässig wachsenden M und die bei den Säuren abnehmenden d die Grösse von O zu sehr beeinflussen; besonders gilt das für Ameisensäure und Essigsäure; denn betrachten wir die „reinen" Dispersionen, so finden wir wenigstens das abnorme in dem Parallelismus der Siedekurven der Ameisensäure und Essigsäure unter

den normalen fetten Säuren in sofern wieder, als auch die Dispersion sich anders verhält als bei den anderen Säuren; denn wir haben für:

$$\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}.$$

Ameisensäure	0·0060
Essigsäure	0·0056
Propionsäure	0·0057
Buttersäure	0·0059
Iso-Buttersäure	0·0059
Iso-Valeriansäure	0·0060
Iso-Kapronsäure	0·0061

Wir wollen noch bemerken, dass die Propionsäure, welche hier fast die geringste „reine" Dispersion zeigt, auch die am flachsten verlaufende Siedekurve besitzt; die der kohlenstoffreicheren, wie der kohlenstoffärmeren normalen Säuren verlaufen sämtlich steiler.

Tabelle 54.

Ester.

Nr.	Substanz	Formel	M	d_4^{20}	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
15	Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	74	0·906	54·4°	61·3°	—	0·44	*L*
16	Methylacetat			0·904	57·5	59·7	—	0·44	*L*
17	Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	88	0·901	77·1	65·2	—	0·53	*L*
18	Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	102	0·886	100·8	70·6	—	0·64	*Br*
19	Methylbutyrat			0·896	102·3	70·6	—	0·64	*L*
20	Iso-Amylformiat	$C_6H_{12}O_2$	116	0·880	123·3	74·3	—	0·77	*L*
21	Äthylbutyrat			0·889	119·9	73·5	—	0·75	*L*
22	Methyl-iso-Valerat			0·880	116·7	71·3	—	0·78	*L*
23	Äthyl-iso-Valerat	$C_7H_{14}O_2$	130	0·866	134·3	72·8	—	0·88	*L*
24	Äthyloxalat	$C_6H_{10}O_4$	146	1·079	185·3	72·1	101·4	0·83	*Br*
25	Methylbenzoat	$C_8H_8O_2$	136	1·086	197·5	84·9	119·2	1·73	*Br*
26	Zimmtsaures Äthyl	$C_{11}H_{12}O_2$	176	1·049	271	—	[135][1])	3·82	*Br*

Die gemischten Ester, die, mit Ausnahme des Äthyloxalats, Methylbenzoats und des Zimmtsäure-Äthylesters, in den Siedezahlen von Schumann[2]), in ihren optischen Werten, sämtlich von Landolt und von Brühl bestimmt worden sind, geben uns Gelegenheit, besonders Isomere zu vergleichen. Optische Konstante und Siedekonstante zeigen den gleichen Wert bei den Isomeren der Formel $C_3H_6O_2$, $C_5H_{10}O_2$, und wohl auch noch bei den drei Isomeren $C_6H_{12}O_2$. Herausfällt von

[1]) Alle Näherungswerte sind eingeklammert. Die Zahl 135 ist aus einer Angabe von Anschütz (Die Destillation unter vermindertem Druck. Bonn 1895) berechnet.

[2]) Wied. Ann. **12**, 44ff (1881).

diesen vielleicht das Methylisovalerat; da aber die Iso-Valeriansäure, worauf ich schon mehrfach hingewiesen habe, kein einheitlicher chemischer Stoff ist, so hat das geringe Herausfallen ihres Esters aus der strikten Regelmässigkeit keine Bedeutung. Das gleiche gilt auch für das Äthylisovalerat. Deutlich zeigt sich dann wieder das Wachsen beider Konstanten bei einem Vergleich des Äthyloxalats mit dem Methylbenzoat. Trotzdem der Benzoësäureester nur um rund 12° höher als der Oxalsäureester siedet, ist doch die Siedekonstante $S_{760} - S_{10}$ um fast 18° grösser, und die Molekulardispersion um 0·9.

Sehr auffallend ist noch der zuletzt aufgeführte Zimmtsäureäthylester durch die ausserordentliche Höhe beider Werte.

Tabelle 55.

Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Nr.	Substanz	Formel	M	d_4^{20}	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
27	Benzol	C_6H_6	78	0·880	80·3°	68·2°	98·2°	1·18	*Br*
28	Toluol	C_7H_8	92	0·866	110·5	74·2	106·0	1·36	*Br*
29	*o*-Xylol				144·0	79·5	—	1·53	*G*
30	*m*-Xylol	C_8H_{10}	106	0·864	139·2	78·5	—	1·54	*Br*
31	*p*-Xylol				138·9	79·6	—	1·54	*G*
32	Äthylbenzol			0·867	136·6	79·2	—	1·50	*Br*
33	Naphtalin	$C_{10}H_{12}$	128	—	218	[96·1]	[133·1]	[2·56]	*Nasini*

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die in Tabelle 55 zusammengestellt sind, entsprechen recht gut unserer Voraussetzung. Ein deutliches Steigen der optischen und der Siedekonstante und ein Übereinstimmen beider Werte für die isomeren Xylole und das Äthylbenzol, welche Mangold[1]) auf ihre Siedekurven hin untersucht hat. Geradeso wie sich der Benzolring als Dispersion und Temperaturabnahme erhöhend gegenüber den Fettkörpern zeigte, wirkt der zweite Benzolring im Naphtalin gegenüber den Benzolkohlenwasserstoffen. Vom Benzol zum *o*-Xylol beträgt die Siedepunktserhöhung 64°, um den gleichen Betrag differieren die Siedepunkte von Naphtalin und *o*-Xylol; dagegen beträgt für Benzol und *o*-Xylol die Differenz der Siedetemperaturabnahmen von 760—50 mm 11·3°; dieselbe Differenz zwischen *o*-Xylol und Naphtalin 16·6°; die entsprechenden Werte der optischen Konstanten weichen einerseits um 0·35, andererseits um 1·03° voneinander ab.

Die für das Naphtalin mitgeteilten Werte sind nur Nährungswerte.

[1]) Sitz.-Ber. der Wiener Akademie **2**, 1079ff. (1893).

Tabelle 56.

Aromatische Amine.

Nr.	Substanz	Formel	M	d_4^{20}	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
34	Anilin	C_6H_7N	93	1·022	183·8°	81·3°	114·7°	1·74	*Br*
35	Methylanilin	C_7H_9N	107	0·988	193·8	81·3	114·6	2·20	*A*
36	Dimethylanilin	$C_8H_{11}N$	121	0·958	193·1	84·9	120·0	2·46	*Br*
37	Äthylanilin			0·963	204·0	84·9	120·2	2·24	*A*
38	Diäthylanilin	$C_{10}H_{15}N$	149	0·935	215·5	86·9	123·6	2·78	*A*
39	*o*-Toluidin	C_7H_9N	107	0·999	199·7	84·6	118·7	1·89	*Br*
40	*m*-Toluidin			0·989	203·6	85·2	119·5	1·90	*A*
41	Dimethyl-*o*-Toluidin	$C_9H_{13}N$	135	0·929	184·8	84·4	118·6	2·15	*A*
42	Dimethyl-*p*-Toluidin			0·937	209·2	87·5	122·5	2·68	*A*
43	*o*-Chloranilin	C_6H_6ClN	127·5	1·213	208·8	88·1	124·0	1·93	*A*
44	*m*-Chloranilin			1·216	228·5	89·7	126·5	1·95	*A*

Bei den aromatischen Aminen ist für das Anilin und seine Derivate das Bild nicht ganz klar. Anilin und Methylanilin verhalten sich vollständig wie Äthylalkohol und Methylalkohol, Ameisensäure und Essigsäure; auch die „reine" Dispersion, die für Anilin 0·0190, für Methylanilin 0·0177 beträgt, zeigt dieselbe Anomalie wie bei den beiden Säuren. Ebenfalls gleich verhalten sich die spezifischen Gewichte, die dagegen in der Reihe der Alkohole den Unterschied zeigen, dass sie vom zweiten Gliede an wieder wachsen, während sie bei den Anilinderivaten und den Säuren sinken.

Methylanilin und Dimethylanilin zeigen dagegen, trotz des fast gleichen Siedepunktes, sehr deutlich, wie zur stärker fallenden Kurve des Dimethylanilins auch die grössere Molekulardispersion gehört; die entsprechenden Zahlen sind 114·6° und 120·0° für $S_{760}-S_{10}$, und 2·20 gegen 2·46 für die optische Konstante.

Die beiden Isomeren, Dimethylanilin und Äthylanilin, haben, trotz des um 11° verschiedenen Siedepunktes, parallele Siedekurven, dagegen keine gleiche optische Konstante, da die Molekulardispersion wie die reine Dispersion für das Dimethylanilin grösser ist als für Äthylanilin. Dabei müssen wir jedoch bemerken, dass wir für das Dimethylanilin eigene Bestimmungen nicht ausgeführt haben, sondern dieselben von Brühl übernahmen. Brühls Zahlen zeichnen sich durch grosse Exaktheit aus, so dass es uns durchaus fern liegt, die Genauigkeit auch dieser Bestimmung anzweifeln zu wollen; nichtsdestoweniger sei die Thatsache doch hier erwähnt, da sonst alle Anilinderivate von uns selbst bestimmt wurden.

Bei *o*- und *m*-Toluidin findet der Parallelismus der Siedekurve sich in der Gleichheit der optischen Konstanten wieder. Desgleichen sind

— und das ist wichtig — die optischen Konstanten des *o*- und *m*-Chloranilins sehr wenig voneinander verschieden, auch die Siedekurven laufen, trotzdem die Siedepunkte bei 760 mm um 20 differieren, nahezu parallel; auf 750 mm Druckdifferenz findet nur eine Annäherung um 2·5° statt.

Erheblicher ist die Annäherung der beiden Dimethyltoluidine; um 25° differieren die Siedepunkte, um 6° nähern sich die Siedekurven für das Druckintervall von 760—10 mm, und um 0·53 ist die Molekulardispersion der *p*-Verbindung grösser als die der *o*-Verbindung.

Tabelle 57.

Nr.	Substanz	Formel	M	d_4^{20}	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
45	Phenol	C_6H_6O	94	1·070	181·4°	76·7°	107·9°	1·30	*L*
46	*o*-Kresol	C_7H_8O	108	1·039	189·9	79·9	112·6	[1·47]	*G*
47	*m*-Kresol			1·033	200·5	79·5	112·7	[1·48]	*G*

Die beiden Kresole zeigen, obwohl ihre Siedepunkte um 11° differieren, gleiche Siedekonstante und entsprechend gleiche Molekulardispersion.

Bei dem um 8° niedriger als das *o*-Kresol siedenden Phenol ist $S_{760}-S_{10}$ um 4·7° und O um 0·17 kleiner.

Tabelle 58.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Nr.	Substanz	Formel	M	d_4^{20}	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
48	Kohlenstoff-tetrachlorid	CCl_4	153·5	1·591	76·7°	69·1°[1])	96·3°[1])	0·94	*H*
49	Bromoform	$CHBr_3$	253	2·891	150·5	84·5	109·6	[1·18]	*G*
50	Äthylbromid	C_2H_5Br	109	1·457	38·4	60·5[1])	—	0·59	*H*
51	Äthyljodid	C_2H_5J	155·5	1·931	72·4	69·4[1])	—	1·03	*H*
52	Äthylenbromid	$C_2H_4Br_2$	187·5	2·178	131·5	78·4[1])	112·8[1])	0·94	*H*
53	Trimethylen-bromid	$C_3H_6Br_2$	201·5	1·978	164·4	82·4	[116·7]	1·04	*A*
54	Propylenbromid			1·934	141·0	79·2	[111·0]	1·06	*A*
55	Iso-Amylbromid	$C_5H_{11}Br$	151	1·202	118·6	75·1	101·0	0·93	*H*
56	Fluorbenzol	C_6H_5Fl	96	—	84·9	69·1[2])	97·8[2])	[1·03]	*G*
57	Chlorbenzol	C_6H_5Cl	112·5	1·107	132	78·2[2])	110·2[2])	1·37	*Br*
58	Brombenzol	C_6H_5Br	157	1·491	155·5	82·5	115·2	1·55	*Br*
59	Jodbenzol	C_6H_5J	203·5	—	188·2	88·4[2])	125·1[2])	[2·2]	*G*
60	Benzylchlorid	C_7H_7Cl	126·5	—	179·0	84·5	112·9	[1·59]	*G*
61	*p*-Chlortoluol			1·076	161·5	83·8	112·6	[1·61]	*G*
62	*o*-Bromtoluol	C_7H_7Br	171	—	183·9	87·3	127·6	[1·84]	*G*
63	α-Chlornaphtalin	$C_{10}H_7Cl$	162·5	1·194	259·3	100·0	140·7	3·14	*A*
64	α-Bromnaphtalin	$C_{10}H_7Br$	207	1·492	281·1	104·0	147·1	3·72	*Walter*

[1]) Regnault. [2]) Young.

Eine in die Augen springende Regelmässigkeit für die Halogenderivate der fetten Kohlenwasserstoffe lässt sich aus den zu Gebote stehenden Zahlen nicht wohl ableiten; es ist wahrscheinlich der verschiedene Einfluss von Chlor, Brom und Jod, der hier das Bild verwirrt. Immerhin müssen wir darauf aufmerksam machen, dass die beiden von uns absichtlich untersuchten Isomeren $C_3H_6Br_2$, das Trimethylenbromid und das Propylenbromid, bei ihrem wesentlich verschiedenen Siedepunkt bei 760 mm, (um 23·4°), auch keineswegs parallel verlaufende Siedekurven zeigen, welche sich vielmehr bis auf 10 mm Druck um fast 6° nähern; dagegen hat, entgegen unserer Voraussetzung, das höher siedende und steiler abfallende Trimethylenbromid die geringere optische Konstante 1·03, das tiefer siedende Propylenbromid die grössere 1·06, trotz der flacheren Kurve.

Ein sehr viel regelmässigeres und, wie man sie ordnen möge, vollständig unserer Annahme entsprechendes Bild zeigen die aromatischen Verbindungen dieser Gruppe. In so gut wie allen Fällen — die einzige Ausnahme bildet das *o*-Bromtoluol — verhalten sich die optischen Konstanten wie die Siedekonstanten. Dabei ist wieder der Siedepunkt bei Atmosphärendruck kein integrierender Faktor, denn die beiden Isomeren, Benzylchlorid und *p*-Chlortoluol zeigen bei gleicher Siedetemperaturabnahme auch die gleiche Molekulardispersion, obwohl die Siedepunkte bei 760 mm um 18° differieren.

Wie bei den Kohlenwasserstoffen das Zweiringsystem des Naphtalins so besonders hohe Werte gegenüber den Benzolderivaten zeigte, so auch hier das *a*-Chlor- und *a*-Bromnaphthalin; und wie dort nicht etwa die Höhe des Siedepunktes allein massgebend war, so auch hier wieder; das um 100° höher als das Fluorbenzol siedende *o*-Bromtoluol zeigt gegen dessen Kurve eine Annäherung von 30°, das ebenfalls um 100° höher als das Benzylchlorid siedende Bromnaphtalin zeigt eine um 34° stärker als bei diesem gekrümmte Siedekurve; entsprechend betragen die Differenzen der optischen Konstanten im ersten Falle 0·8 im zweiten 2·1.

Tabelle 59.

Nr.	Substanz	Formel	M	d_4^{20}	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
65	Pyridin	C_5H_5N	79	0·979	115°	77·3°	104·1°	[1·08]	*Be*
66	Piperidin	$C_5H_{11}N$	85	0·862	106·0	75·6	96·8	0·73	*Be*
67	Chinolin	C_9H_7N	129	1·095	237·5	94·7[1])	134·4	2·15	*Be*

[1]) Young.

Pyridin, Piperidin und Chinolin geben uns wiederum ein interessantes Bild in der Bestätigung unserer Beobachtung, einmal der viel grössere Absturz der Kurve beim Chinolin mit doppelter Ringbildung und dem entsprechend die grosse Molekulardispersion gegenüber dem Pyridin und Piperidin, und bei diesen der schwächende Einfluss der Wasserstoffanlagerung sowohl auf die optische als auch die Siedekonstante.

Tabelle 60.

Nr.	Substanz	Formel	M	d_4^{20}	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
68	Allylsenföl	C_4H_5NS	99	1·013	148·2°	76·0	106·7°	1·39	*Be*
69	Phenylsenföl	C_7H_5NS	135	1·133	218·5	91·9	127·3	3·08	*Be*
70	Normal-Heptylaldehyd	$C_7H_{14}O$	114	0·850	155·0	85·3	109·6	0·83	*Br*
71	Benzaldehyd	C_7H_6O	106	1·046	178·3	84·0[1])	116·3	1·86	*L*

Phenyl- und Allylsenföl bestätigen in deutlicher Weise den Unterschied zwischen aromatischen und aliphatischen Stoffen, der sich nicht nur in der Dispersion, sondern auch in dem Abfall der Siedekurve zeigt. Das gleiche gilt vom Normal-Heptylaldehyd und Benzaldehyd.

Die in Tabelle 61 folgenden Zahlen führen wir nur noch als im allgemeinen bestätigende Illustration zu unseren Beobachtungen auf; in sich bieten die Stoffe zu wenig Vergleichsmomente, um eine eingehendere Besprechung zu rechtfertigen. Wir führen sie deshalb mehr der Vollständigkeit wegen an, weil wir uns vorgenommen haben, ohne jede Einschränkung sämtliche uns überhaupt zu Gebote stehenden Stoffe auf die von uns berührte Beziehung zwischen Siedekonstante und optischer

Tabelle 61.

Nr.	Substanz	Formel	M	d_4^{20}	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
72	Äthyläther	$C_4H_{10}O$	74	0·716	34·9°	[57·5°][2])	—	0·55	*L*
73	Essigsäureanhydrid	$C_4H_6O_3$	102	1·082	136·4	70·0	96·5	0·55	*L*
74	Mesityloxyd (Keton)	$C_6H_{10}O$	98	0·858	130·2	75·0	100·5	1·28	*Br*
75	Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	130	1·026	181·0	85·9	115·1	0·85	*Br*
76	Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	123	1·204	208·3	88·1	122·9	2·09	*A*
77	Benzonitril	C_7H_5N	103	1·008	190·6	86·7	121·5	1·60	*Be*
78	Benzoylchlorid	C_7H_5OCl	140·5	1·212	197·1	87·7	123·3	2·01	*Br*
79	Wasser	H_2O	18	0·998	100·0	61·8	88·6	0·09	*L*
80	Schwefelkohlenstoff	CS_2	76	1·263	46·6	65·8	—	1·54	*Nasini*

[1]) Diese nur approximative Bestimmung ist offenbar nicht genügend sicher. Der Punkt 50 mm wurde interpoliert aus den vier Beobachtungen bei 10·7, 22·5, 38·0 und 120·6 mm. [2]) Ramsay und Young.

Konstante zu prüfen. Ein Interesse bieten etwa noch Wasser und Schwefelkohlenstoff mit der sehr flach verlaufenden Kurve und der äusserst geringen Molekulardispersion, während der Schwefelkohlenstoff trotz der flachen Kurve das Licht bekanntlich sehr stark zerstreut; immerhin kann angeführt werden, dass für den niederen Siedepunkt von 46° der Verlauf der Kurve doch kein zu flacher ist, da sie ja die des um 54° höher siedenden Wassers an Krümmung noch erheblich übertrifft.

Im vorhergehenden haben wir einzeln die Beziehungen, welche wir zwischen der Siedetemperaturabnahme und der Molekulardispersion glauben aufgedeckt zu haben, besprochen. Das Bestehen einer solchen Beziehung wird sich nicht wohl leugnen lassen; die Fälle, wo der wachsenden Siedetemperaturabnahme eine grössere Molekulardispersion entspricht, sind zu häufig, als dass sie als rein zufälliges Zusammentreffen gedeutet werden könnten; besonders spricht dagegen das Verhalten isomerer Stoffe, sei es mit parallelen, sei es mit verschieden gekrümmten Siedekurven. Auch die Unabhängigkeit von einer etwa anzunehmenden Beziehung zwischen normalem Siedepunkt oder Molekulargewicht oder spezifischem Gewicht und der optischen Konstanten scheint uns genügend nachgewiesen.

Allerdings ist es mir nicht gelungen, den Zusammenhang in der Bewegung beider physikalischen Grössen zu einer direkten Gesetzmässigkeit auszumeisseln, daran mag einmal Schuld tragen, dass den verglichenen Zahlenwerten zweifellos noch Unsicherheiten anhaften, dann aber auch ein in der Natur der Sache begründeter Mangel. Was wir wirklich hätten vergleichen sollen, wäre einmal die Siedetemperaturabnahme für die ganze Länge der Siedekurve von der kritischen Temperatur bis zur Verdampfungsgrenze, und andererseits die ganze Länge des Spektrums. Statt dessen haben wir uns begnügen müssen, willkürlich gewählte Teile dieser beiden Grössen, die Temperaturabnahme für das Druckintervall von 760 mm bis 10 mm, die Ausdehnung des Spektrums zwischen den beiden Wasserstofflinien H_α und H_γ, zu einander in Beziehung zu setzen. Es kann gar nicht daran gezweifelt werden, dass sich da etwaige Gesetzmässigkeiten nur mehr oder weniger verschleiert zeigen können.

Deshalb masse ich mir auch nicht an, heute schon eine Erklärung für die Erscheinung beibringen zu wollen; es mag zunächst genügen, auf diese Beziehung hingewiesen und sie durch eine grosse Reihe bestätigender Beispiele erhärtet zu haben. Ich habe diesen Zusammenhang hier zum erstenmal berührt, weitere Arbeiten mögen weiteres und klärendes Material beibringen.

Basel, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität,
Pfingsten 1898.

Ueber die Dissociation des Selenwasserstoffs.

Von

M. H. Pélabon[1]).

(Mit 7 Figuren im Text.)

Erhitzt man Selen und Wasserstoff in einem zugeschmolzenen Rohr genügend lange Zeit bei einer Temperatur oberhalb 250°, so verbinden sich diese beiden Körper teilweise zu Selenwasserstoff.

Diese Thatsache ist zuerst von P. Hautefeuille angegeben worden[2]).

Ditte hat diese unvollständige Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Selen sehr ausführlich in einer wichtigen Arbeit untersucht, welche 1872 in den „Annales de l'École Normale supérieure" veröffentlicht[3]) ist.

Aus seinen Versuchsergebnissen über die direkte Vereinigung der beiden Körper und die Zersetzung der Selenwasserstoffsäure unter dem Einflusse der Wärme bei allen Temperaturwerten unterhalb 720° erklärt Herr Ditte die Bildung des krystallinischen Selenringes, welcher entsteht, wenn man das eine Ende der mit Selen und Wasserstoff beschickten Glasröhre über 300° erhitzt.

Er schliesst diesen Teil seiner Arbeit mit der Beschreibung einer merkwürdigen Eigenschaft des Selens. „Wird dasselbe in einem Gemisch von Selenwasserstoff und Wasserstoff geschmolzen, so spratzt es beim Erkalten; es muss also im geschmolzenen Zustande eine ziemlich beträchtliche Menge des einen oder anderen dieser Gase auflösen, welches dann im Erstarrungsmomente plötzlich entweicht." Ich habe zeigen können, dass das flüssige Selen unter den angegebenen Bedingungen eine beträchtliche Menge von Selenwasserstoff verschluckt, den es im Erstarrungsmomente loslässt.

Diese Thatsache bildet eine Fehlerquelle für die Methode der plötzlichen Abkühlung, wie sie Herr Ditte angewandt hat[4]). Die Me-

[1]) Übersetzt von G. Bredig. Auszug aus des Verf. „Thèses présentées à la faculté des sciences de Bordeaux. Paris 1898, A. Herrmann.

[2]) Hautefeuille, Compt. rend. **64**, 610.

[3]) Ditte, Ann. des l'École Normale supérieure (2) **1**, 293.

[4]) Bei dieser Methode bestimmt man den Gehalt an Selenwasserstoff, den ein System bei einer bestimmten Temperatur hat, indem man dieses System plötzlich

thode giebt nämlich nicht genau die Zusammensetzung des Gasgemisches in der Röhre bei der Versuchstemperatur an, sondern die Zusammensetzung eines Gemenges, das reicher an Selenwasserstoff ist.

Man kann aber diese Fehlerquelle verschwindend klein machen, wenn man in die Röhren nur eine solche Menge von Selen bringt, welche zwar hinreicht, damit das System bei allen Temperaturen noch einen Überschuss an flüssigem Selen enthält, welche aber andererseits genügend klein ist, so dass man die von ihr absorbierten Gasmengen gegenüber den sonst in der Röhre vorhandenen Gasen noch vernachlässigen kann.

Auf diese Weise konnte ich die Theorie der Bildung und der Spaltung des Selenwasserstoffs einer genauen Prüfung unterwerfen.

Der erste Teil meiner Arbeit ist der Untersuchung des Spratzphenomens beim Selen gewidmet.

Im zweiten Teile nehme ich das vollständige Studium der Bildung und der Dissociation von Selenwasserstoff wieder auf unter den soeben angegebenen Bedingungen.

Nach Beschreibung der angewandten Apparate und Versuchsverfahren beschäftige ich mich mit den Ergebnissen, welche sehr verschieden ausfallen, je nachdem die Versuchstemperatur über oder unter 320° ist.

Oberhalb 320° gelangt man nämlich bei derselben Temperatur stets zu derselben schliesslichen Zusammensetzung des Gasgemisches, sei es, dass man von Wasserstoff und Selen oder sei es, dass man von einem an Selenwasserstoff von vornherein reicheren Gasgemenge ausgeht. Zu jedem Temperaturwert gehört ein vollständig (eindeutig) bestimmtes chemisches Gleichgewicht.

Ich gebe dann kurz die Theorie der Dissociation, deren Folgerungen mit den vorangehenden experimentellen Ergebnissen in Einklang sind. Die gefundenen Zahlen gestatten uns zwei Anwendungen der Formeln aus der Thermodynamik:

1. Bestimmung der Temperatur, bei welcher die Dissociation des Selenwasserstoffs ein Minimum hat.

2. Bestimmung der Bildungswärme des Selenwasserstoffs aus flüssigem Selen und Wasserstoffgas bei jeder Temperatur.

---

auf die gewöhnliche Temperatur abkühlt. Auch der Selenwasserstoff kommt so in sehr kurzer Zeit von der Versuchstemperatur auf die Temperatur der umgebenden Luft, und man kann ohne merklichen Fehler annehmen, dass die nach vollständiger Abkühlung in dem Rohre noch vorhandene Menge des Gases derjenigen bei der Versuchstemperatur völlig gleich geblieben ist.

Die Untersuchung des Einflusses des Druckes nimmt ein besonderes Kapitel ein, in welchem ich das sehr einfache Versuchsverfahren beschreibe, mittels dessen ich in zugeschmolzene Glasröhren Wasserstoff bis zu 6 Atm. Druck einführen konnte.

Bei Temperaturen unter 320° führte die direkte Vereinigung und die Zersetzung bei ein und demselben Temperaturgrad zu verschiedenen schliesslichen Zusammensetzungen. Die Besprechung dieser Ergebnisse führt uns zu der Erörterung der falschen chemischen Gleichgewichte, welche eine nahe Analogie mit den Gleichgewichten mechanischer Systeme besitzen, bei denen man die Reibung in Rechnung zieht.

Schliesslich giebt uns die Gesamtheit der Ergebnisse Rechenschaft darüber, was in einer Röhre geschehen muss, deren Punkte sich nicht alle auf derselben Temperatur befinden.

§ 1. Absorption des Selenwasserstoffs durch das flüssige Selen bei hoher Temperatur.

Ebenso wie Ditte konnte ich feststellen, dass Selen, welches in einem Gemisch von Wasserstoff und Selenwasserstoff geschmolzen war, beim Erkalten spratzte.

Ich zerbrach ein Stück Selen, welches vorher in Wasserstoff erhitzt worden war, und verglich seinen Bruch mit dem eines Selenstückes, das einfach an der Luft geschmolzen und dann schnell abgekühlt worden war. Während dieses letztere vollkommen glatt und glänzend ist, ist das andere runzlich und zeigt bei genauer Betrachtung selbst mit blossem Auge runde Aushöhlungen, deren Oberfläche vollständig glänzend ist. Mit einer Lupe sieht man eine beträchtliche Anzahl dieser kleinen Höhlungen Pulverisiert man ein Stück Selen, das vorher in einem geschlossenen Gefäss mit Wasserstoff erhitzt worden ist, so setzt man das Gas in Freiheit, das von den soeben erwähnten Hohlräumen eingeschlossen sein kann.

Thut man dies, so merkt man in der That den charakteristischen Geruch des Selenwasserstoffs sehr deutlich. Zerreibt man das Selen unter Wasser, so färbt sich dasselbe sofort rot, was aber nicht eintritt bei Selen, welches vorher nicht der Einwirkung des Wasserstoffs ausgesetzt worden ist. Im ersten Falle wird der Selenwasserstoff beim Zerreiben in Freiheit gesetzt und vom Wasser aufgenommen, und diese Lösung setzt nun unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs Selen in Freiheit durch die Reaktion:

$$H_2Se + O = H_2O + Se.$$

Daher die beobachtete Rotfärbung.

Bestimmt man die Menge Selen, welche durch die gleichzeitige Wirkung des Wassers und der Luft auf das zerriebene Selen abgeschieden wird, so kann man sich einen Begriff von der Menge des Selenwasserstoffgases bilden, welche von einer gegebenen Masse Selens festgehalten werden kann.

Diese Bestimmung wird sehr erleichtert durch die Thatsache, dass das abgeschiedene Selen ein rotes Pulver ist, welches leicht in dem Wasser aufgeschlämmt bleibt, während das schwarze Selen unter Wasser zerrieben auf dem Boden des Gefässes liegen bleibt.

Man trennt also die Flüssigkeit durch Dekantieren und schickt durch dieselbe einige Stunden lang einen Luftstrom, um dadurch die Selenwasserstoffsäure vollständig zu oxydieren und somit alles Selen zu fällen.

Es genügt sodann eine Erhitzung der Flüssigkeit bis ungefähr 100°, um alles Selen in Form eines schwarzen Pulvers zu sammeln. Dieses bringt man auf ein Filter und trocknet es bei 100°. Sehr oft kann man das Selen unter diesen Umständen vom Filter trennen und direkt wägen.

Da ein Kubikcentimeter Selenwasserstoff bei 0° und Normaldruck 0·003552 g Selen enthält, so erhält man durch Division dieser Zahl in die gefundene Anzahl Gramme das entsprechende Volum Selenwasserstoffgas in Kubikcentimetern.

Die Ergebnisse meiner Versuche zeigen, dass die Menge von Selenwasserstoff, die vom erstarrten Selen festgehalten wird, von einer grossen Zahl von Umständen abhängt: Von der Versuchstemperatur, von der Form der Röhre, von der Art und Dauer der Abkühlung, von der angewandten Selenmenge etc. etc.

Je nachdem man der Röhre diese oder jene Form giebt, je nachdem man ihr diese oder jene Bewegung während des Abkühlens erteilt, je nachdem diese Abkühlung mehr oder weniger schnell geschieht, erleichtert man in der That das Entweichen der Gasblasen, die das erstarrende Selen einschliessen kann.

Das Volumen an Selenwasserstoff, welches von 1 g Selen eingeschlossen wurde, schwankte nach meinen Befunden zwischen den Grenzen 0·12—0·27 ccm.

Nimmt man an, dass das Gas, dessen Entwickelung man beim Spratzen des Selens bemerkt, dieselbe Zusammensetzung hat, wie das im erstarrten Selen eingeschlossene, so kann man sagen, dass dieses Gas sicher Selenwasserstoff enthält.

Die obigen Versuche zeigen nicht, ob das fragliche Gas nicht auch Wasserstoff enthält.

Über die Zusammensetzung dieses Gases kann man verschiedene Annahmen machen. Man kann vermuten, dass es dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Gasgemenge, in dessen Gegenwart das Selen erhitzt worden ist, oder dass es mehr Wasserstoff oder weniger enthält.

Im ersten Falle wird die Zusammensetzung des Gasgemenges im Apparate durch die Gasentwickelung aus dem flüssigen Selen beim schnellen Erstarren desselben nicht verändert werden. In den beiden anderen Fällen dagegen wird sie sich hierdurch ändern, und zwar in leicht ersichtlichem Sinne. Ist zum Beispiel das beim Spratzen des Selens entwickelte Gas reicher an Selenwasserstoff als das darüber befindliche Gasgemenge in der Röhre, so wird man nach völligem Erkalten des Apparates in dem Gasgemenge mehr Selenwasserstoff finden, als bei der Versuchstemperatur.

Wendet man grosse Selenmassen an, so ist es leicht, die Zusammensetzung des Gasgemenges im Apparat während der Versuchstemperatur zu bestimmen.

Es genügt, hierzu eine Röhre mit mehreren Einschnürungen *A* und *B* zu nehmen (Fig. 1). Man erhitzt das untere Ende *c*, welches das Selen enthält, und schmilzt dann die Teile *a* und *b* mit der Stichflamme ab (dieser Handgriff lässt sich leicht ausführen, wenn man vorher den Apparat mit Wasserstoff bei Unterdruck gefüllt hat). Sofort nach dem Abschmelzen von *a* und *b* nimmt man den Teil *c* aus dem Ofen und kühlt ihn schnell ab. Analysiert man nun das Gas in den Abteilungen *a* und *b* des Apparates, so kann man den Wert ϱ des Verhältnisses von Selenwasserstoff zu der in ihnen enthaltenen gesamten Gasmasse bestimmen. Man hat somit die frühere Zusammensetzung des Gases in *c* während der Versuchstemperatur. Eine ähnliche Analyse giebt die Zusammensetzung des Gasgemenges, welches sich nun in *c* nach schnellem Abkühlen befindet.

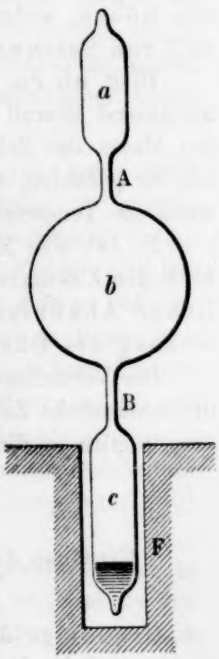


Fig. 1.

Die Erfahrung zeigt, dass der Wert des Verhältnisses ϱ bei dieser letztgenannten Bestimmung stets merklich grösser ist, als der, welcher bei Analyse der Gemische in *a* und *b* erhalten wird.

Hieraus folgt, dass das beim Spratzen des Selens entweichende Gas reicher an Selenwasserstoff ist, als das, welches im Apparate während der Versuchstemperatur enthalten ist.

Hier einige Versuchsergebnisse:

	Analyse des Gases aus:		
Temperatur	a.	b.	c.
440°	$\varrho = 0{\cdot}343$	$\varrho = 0{\cdot}345$	$\varrho = 0{\cdot}411$
510°	0·397	0·410	0·476
350°	0·254	0·251	0·278

Folgerungen: 1. Zwei zugeschmolzene Röhren sollen in gleicher Weise erhitzt und dann plötzlich und in gleicher Weise abgekühlt werden. Zu Beginn des Versuches mögen dieselben die gleiche Menge Wasserstoffgas, aber verschiedene Selenmengen enthalten: Nach dem plötzlichen Abkühlen wird dann die Röhre, welche mehr Selen enthält, einen grösseren Anteil von Selenwasserstoff enthalten.

Hielt ich die Wasserstoffmenge in den verschiedenen Röhren sehr annähernd überall gleich (8 ccm bei 0° und 760 mm), variierte aber die Masse des Selens zwischen den Grenzen 12 g und 0·1 g, so fand ich für ϱ Zahlen, welche zwischen den Grenzen 0·684 und 0·407 lagen, wenn die Temperatur bei allen Versuchen bei 570° lag.

2. Ist die Masse des Selens sehr klein, so unterscheidet sich die Zusammensetzung des Gases in der Röhre nach plötzlicher Abkühlung nur äusserst wenig von der Zusammensetzung des Gases bei der Versuchstemperatur.

Die Versuchsergebnisse zeigen auch, dass unter diesen Bedingungen die schliessliche Zusammensetzung des Gasgemenges unabhängig von der ursprünglich in die Röhre eingeführten Selenmenge ist.

§ 2. Versuchsmethoden.

Einfluss der Temperatur auf direkte Bildung des Selenwasserstoffs.

Grundlage der Versuchsmethode: Um den Einfluss der Temperatur auf die Bildung des Selenwasserstoffs zu studieren, erhitzt man Selen und Wasserstoff eine genügend lange Zeit in einem geschlossenen Rohre. Nach Verlauf dieser Zeit bestimmt man nach schnellem Abkühlen die Menge Selenwasserstoff und die Menge des übriggebliebenen Wasserstoffgases in der Röhre.

Nach dem Vorstehenden (§ 1) weiss man, dass man nur sehr kleine Selenmengen anwenden darf, um auf diese Weise die Zusammensetzung des Gasgemisches in der Röhre bei der Versuchstemperatur zu erhalten.

Ich habe nun meine Versuche unter diesen Bedingungen angestellt, indem ich überall nur eben soviel Selen anwandte, dass bei der Versuchstemperatur immer noch ein wenig flüssigen Selens in der Röhre übrig blieb. Die Dissociationsgesetze des Selenwasserstoffs sind in der That sehr verschieden, je nachdem man das homogene System: Selenwasserstoff-Wasserstoff-Selendampf, oder das zum Teil heterogene System: Selenwasserstoff-Wasserstoff-flüssiges Selen untersucht.

Herrichtung der geschlossenen Röhren: Das angewandte Selen muss rein sein. Ich reinigte das käufliche Selen, indem ich es in Selenigsäureanhydrid überführte. Dieser Körper wurde durch Sublimation gereinigt und dann in Wasser durch schweflige Säure reduziert.

Die Röhren, welche aus dünnem, schwer schmelzbarem Glase waren, wurden mit reinem und trockenem Wasserstoff von ungefähr einer Atmosphäre Druck gefüllt.

Erhitzung der Röhren: Für die Temperaturen unter 300° wandte ich ein grosses Ölbad an. Die Röhren wurden in eiserne Mäntel gesteckt, die in den Deckel des Bades eingeschraubt waren. Die Glasröhre war an das Ende eines Eisendrahtes befestigt und befand sich zwischen zwei Asbestpfropfen. Ich konnte acht Röhren auf einmal in dem angewandten Bade erhitzen, das durch einen Kranz von acht Bunsenbrennern geheizt wurde. Das Heizgas ging vor dem Eintritt in die Brenner durch einen Druckregulator (System Moitessier) und dann durch einen Thermoregulator mit Quecksilberfüllung.

Einige Röhren wurden in dem Dampfe von siedendem Quecksilber bei der Temperatur 350° gehalten, andere bei der Temperatur 440° im Dampfe von siedendem Schwefel.

Für die zwischen 300° und 500° liegenden Temperaturen wandte ich ein Sandbad oder ein Bad mit Eisenfeilspänen an und ersetzte den Quecksilberregulator durch einen sehr empfindlichen Luftregulator nach demselben Prinzip.

Bei den Temperaturen über 500° wurden die zugeschmolzenen Röhren in einem Bad von geschmolzenem Blei gehalten.

Messung der Temperaturen: Die Messung der Temperaturen unter 350° ist nicht schwierig.

Oberhalb dieses Punktes habe ich entweder das kleine Luftthermometer von M. Berthelot oder das Thermoelement (Platin-Platinrhodium) von Le Chatelier angewandt.

Abkühlung der Röhren: Ist ein Rohr eine gewisse Zeit bei einer bestimmten Temperatur erhitzt worden, so muss man es so schnell wie möglich auf Zimmertemperatur abkühlen. Bei meinen Versuchen habe ich immer sehr dünnwandige Glasröhren angewandt. Nachdem ich die Röhren aus dem Bade genommen hatte, kühlte ich sie durch Kreiseln in der Luft mit Hilfe des daran gebundenen Eisendrahtes ab und tauchte sie dann noch zur völligen Abkühlung schnell in kaltes Quecksilber.

Analyse des Gases in den Röhren: Die auf Zimmertemperatur zurückgeführten Röhren enthalten nun ein Gasgemenge, dessen Analyse wir vornehmen wollen. Hierzu öffnet man die Röhre unter Quecksilber und lässt das Gas in eine mit Quecksilber gefüllte geteilte Röhre übertreten. Man liest das Volum ab und vermerkt die zugehörige Temperatur und den Barometerdruck. Durch Einbringen einer kleinen Menge konzentrierter Kalilauge von bekanntem spezifischen Gewicht absorbiert man das Selenwasserstoffgas. Ein zweite Ablesung ergiebt das Volum des reinen Wasserstoffgases, welches in dem Gemenge vorhanden war.

Man kann so in jedem einzelnen Falle das Verhältnis des Partialdruckes des Selenwasserstoffs zum Gesamtdruck des Gasgemisches berechnen.

§ 3. Versuchsergebnisse.

Temperaturen über 320°. — Echte Gleichgewichte.

Bei den Temperaturen über 320° habe ich eine grosse Anzahl von Versuchen ausgeführt, werde mich aber damit begnügen, nur für einige Temperaturen die Zusammensetzung des Gasgemenges anzugeben, das man erhält unabhängig davon, ob man von Selen und Wasserstoffgas allein ausgeht, oder ob man von einem System ausgeht, das bereits reich an Selenwasserstoff ist.

Bei 350° vollzieht sich die direkte Vereinigung der beiden Stoffe sehr langsam. Nur nach einer Erhitzungsdauer von mehr als 250 Stunden ist man sicher, den Grenzwert der Zusammensetzung zu erreichen. Bei dieser Temperatur hat das Verhältnis ρ des Partialdruckes des Selenwasserstoffs zum Gesamtdrucke des Gasgemenges in der Röhre einen Wert von 23·4 (in Prozenten):

Bei 380° hat man für ϱ ungefähr 28.3.

Bei 440° ist der Wert ϱ nahezu 35·16.

Bei 470° ist das Gleichgewicht nach 50 Stunden erreicht und der Wert von $\varrho = 37{\cdot}5$.

Bei 480° hat man $\varrho = 38{\cdot}12$.

Bei 500° ist das Gleichgewicht in sehr kurzer Zeit (einer Viertelstunde) erreicht. ϱ liegt bei 39·2.

Bei 600° $\varrho = 41{\cdot}1$.

Bei 620° schwanken die Werte von ϱ zwischen 39·85 und 41·08.

Bei 660° schwanken die Werte von ϱ zwischen 38·5 und 39·5.

Oberhalb 600° wird das Gleichgewicht in äusserst kurzer Zeit erreicht. Man kann eine grosse Anzahl von Versuchen machen und stets auf die Konstanz der Röhrentemperatur während der Versuchsdauer rechnen.

Mit Röhren aus sehr schwer schmelzbarem Glas konnte ich auch einige Versuche bei Temperaturen in der Nähe von 700° machen. Die so gefundenen Werte für ϱ liegen bei der Zahl 38.

Man ersieht aus den soeben genannten Zahlen, dass die Grenze der gebildeten Selenwasserstoffmenge eine Funktion der Temperatur ist. Dieselbe wächst zuerst schnell zwischen 320° und 500°, dann viel langsamer oberhalb 500°, schliesslich nimmt nach Überschreitung der Temperatur 600° der Anteil an Selenwasserstoff wieder ab. Das Verhältnis des Selenwasserstoffdruckes zum Gesamtdrucke des Gasgemenges geht also durch ein Maximum bei einer Temperatur zwischen 500° und 600°.

Die Versuchsergebnisse über die direkte Vereinigung des Selens mit dem Wasserstoff bei den Temperaturen über 320° lassen sich durch einen Kurventeil BCD in Fig. 2 darstellen, den man zeichnet, indem man als Abscissen die Temperaturen und als Ordinaten die Werte des Verhältnisses ϱ des Partialdruckes vom Selenwasserstoff zum Gesamtdruck des Gasgemenges aufträgt.

Es ist unmöglich diesen Kurventeil von demjenigen zu unterscheiden, den man zeichnen könnte mit Hilfe der Ergebnisse bei Untersuchung der Zersetzung des Selenwasserstoffs in demselben Temperaturgebiete. Wir werden uns daher mit diesen Ergebnissen nicht näher befassen.

Die Ordinate der Kurve BCD wächst zuerst schnell mit der Temperatur, dann langsamer, zwischen 540° und 620° bleibt sie nahezu konstant und nimmt schliesslich langsam ab, wenn die Temperatur den Wert 620° überschreitet. Sie hat ein Maximum zwischen 550° und 600°.

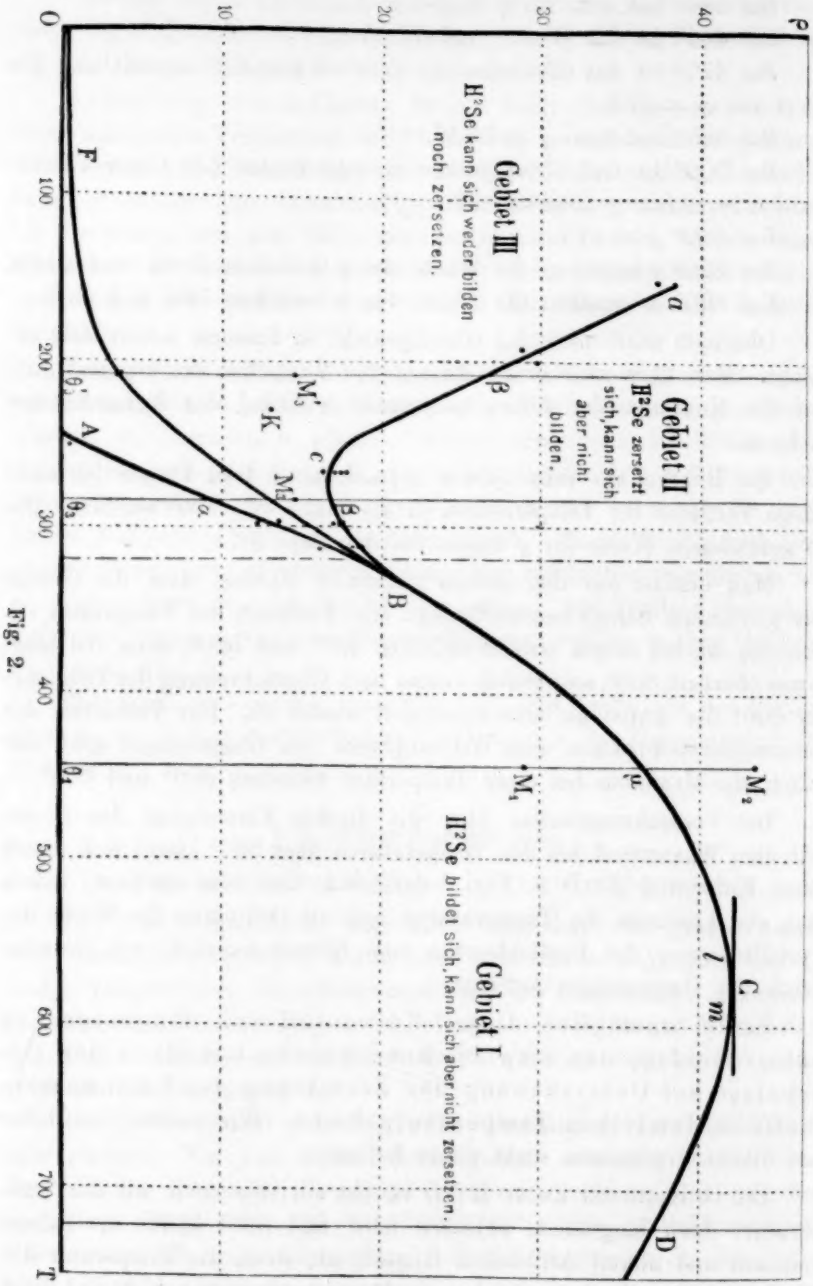

Gebiet III
H²Se kann sich weder bilden noch zersetzen.
Gebiet II
H²Se zersetzt sich, kann sich aber nicht bilden.
Gebiet I
H²Se bildet sich, kann sich aber nicht zersetzen.
O
T
ρ
10
20
30
40
100
200
300
400
500
600
700
F
A
B
C
D
a
β
c
μ
l
m
K
M₁
M₂
M₃
M₃'
θ₁
θ₂
θ₃

Fig. 2.

Mit steigender Temperatur stellt sich das Gleichgewicht immer schneller und schneller ein. Bei Temperaturen über 500° vollziehen sich die direkte Verbindung des Wasserstoffs mit dem Selen und die Zersetzung des Selenwasserstoffs durch die Wärme in Zeiträumen, welche mit der Dauer der schnellen Abkühlungen vergleichbar sind.

Die letzte Bemerkung ist wichtig, denn sie zeigt, dass es oberhalb einer gewissen Temperaturgrenze ein vergebliches Bemühen ist, Versuche mit der Methode der schnellen Abkühlung anzustellen.

Wir wollen den Punkt M der Kurve BCD (Fig. 3) betrachten: Er entspricht dem Temperaturwerte T'. Wenn das Rohr in einer äusserst kurzen Zeit auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt wird, so durchläuft der Punkt M die gerade Linie MM_1 äusserst schnell. Die Ordinate des Punktes M_1 ist gleich der des Punktes M.

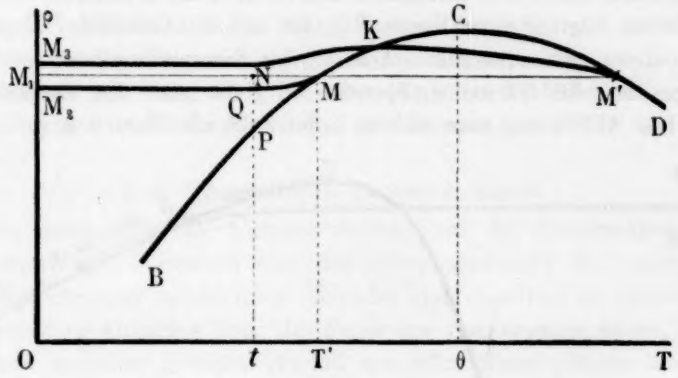


Fig. 3.

Nehmen wir dagegen an, dass die Abkühlung der Röhre äusserst langsam erfolge, so dass sich das Gleichgewicht in jedem Augenblicke einstellt, so wird der darstellende Punkt des Systems die Kurve MB beschreiben. Da in Wirklichkeit die Abkühlungsdauer zwar sehr kurz, aber doch für diesen Fall nicht unendlich kurz ist, so wird der Punkt M eine zwischen MM_1 und MB liegende Kurve beschreiben, welche sich umso weniger von der Geraden MM_1 unterscheidet, je niedriger die Temperatur, und je schneller die Abkühlung ist.

Im Falle, wo die Temperatur T unter der Temperatur θ, die dem Maximum von ρ entspricht, liegt, wird die Methode der plötzlichen Abkühlung im allgemeinen für ρ eine zu niedrige Zahl ergeben.

Ist dagegen die Versuchstemperatur höher als θ, so wird die Methode der plötzlichen Abkühlung für ρ eine zu hohe Zahl geben,

die also höher ist, als man sie mit augenblicklicher Abkühlung erhalten würde.

Diese letzten Folgerungen, welche durch die Erfahrung bestätigt worden sind, bilden die besten Beweise, die man von dem Vorhandensein eines Maximums für ϱ geben kann.

Ich habe die Dauer der plötzlichen Abkühlung variiert unter Anwendung von Röhren verschiedener Glasdicke.

Bei den sehr hohen Temperaturen (über 700°) können sich die Gleichgewichtsverschiebungen in den Röhren in äusserst kurzen Zeiträumen vollziehen. Daher kommt es, dass im Beginn der Abkühlung sich in jedem Augenblicke das Gleichgewicht im Systeme herstellt, und der darstellende Punkt die Kurve BCD (Fig. 4) in der Richtung des Pfeiles beschreibt bis zu einem Punkte P, wo die Temperatur niedriger geworden ist, und daher die Reaktionen nicht mehr so schnell verlaufen. Von hier an folgt er einer Kurve PQ, die mit der Geraden PR parallel zu ot nahezu zusammenfällt. Anstatt der Zusammensetzung des Gasgemenges bei der Versuchstemperatur T giebt also die Methode der plötzlichen Abkühlung eine viel zu hohe Zahl als Wert von ϱ.

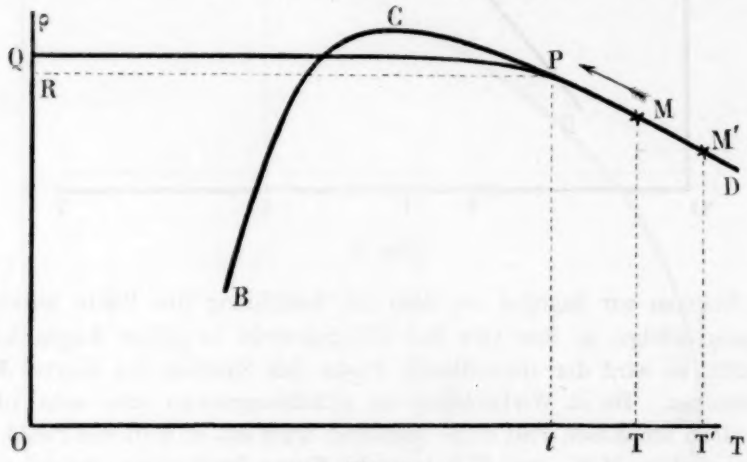


Fig. 4.

Wird der Versuch bei der Temperatur T′ oberhalb von T angestellt, so folgt der darstellende Punkt des Systems zuerst der Kurve $M'P$ und dann derselben Linie wie im vorstehenden Versuche.

Anstatt der Zusammensetzung des Gasgemenges bei der Temperatur T′ des neuen Versuches giebt also die Methode der schnellen Abkühlung für ϱ noch einen zu hohen Wert, der nahezu derselbe ist, wie im erstgenannten Versuche.

Kurz: Oberhalb einer gewissen Temperaturgrenze wird die Methode der plötzlichen Abkühlung für ρ einen Wert ergeben, der unabhängig von der Versuchstemperatur erscheint.

Bei 720° habe ich mit Röhren aus grünem Glase nahezu dieselben Resultate gefunden, wie bei 680° und 700°.

Die hauptsächlichen Ergebnisse meiner experimentellen Untersuchung sind kurz die folgenden:

Oberhalb 320° ist die direkte Vereinigung des Selens mit dem Wasserstoff durch die entgegengesetzte Reaktion begrenzt.

Man gelangt zu derselben Grenze, ob man von einem System mit Wasserstoff und Selen, oder ob man von einem ausserdem an Selenwasserstoff reichen System ausgeht.

Für jeden Temperaturwert stellt sich zwischen dem Wasserstoff und dem Selenwasserstoff ein Gleichgewicht her, das durch einen bestimmten Wert des Verhältnisses ρ des Partialdruckes des Selenwasserstoffs zum Gesamtdrucke des Gasgemisches gekennzeichnet ist.

Zwischen 320° und 700° geht der Wert des Verhältnisses ρ durch ein Maximum, dasselbe liegt zwischen den Temperaturen 500° und 600°.

§ 4. Theoretische Untersuchungen.

Man kann sich die Aufgabe stellen, auf die Untersuchung der Dissociation und besonders hier des Selenwasserstoffs die Grundsätze der Thermodynamik anzuwenden. Wendet man dieselben an ohne irgend eine besondere Annahme über die Natur der reagierenden Stoffe, so gelangt man zu einer gewissen Anzahl von sehr streng giltigen und sehr allgemeinen Sätzen, die aber den Mangel haben, rein qualitativ zu sein.

Den einen Satz bildet das Gesetz, welches die ganze heutige chemische Mechanik beherrscht: es ist dies das Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung durch die Änderungen der Temperatur.

Herr Duhem[1]) spricht dieses Gesetz in folgender Form aus:

Gegeben sei ein System in einem stabilen Gleichgewicht bei gegebener Temperatur unter dem Einflusse äusserer Bedingungen, welche ein Potential zulassen. Steigert man die Temperatur um ein unendlich Kleines, so erfährt das System eine unendlich kleine Änderung, die es in einen neuen Gleichgewichtszustand überführt. Würde diese Änderung bei konstanter Temperatur geschehen, so würde sie Wärme verbrauchen.

[1]) P. Duhem, Über die Verschiebung des Gleichgewichts: Annales de la faculté des Sciences de Toulouse, 4, (1890) Traité élement de mécanique chim. I.

Denken wir uns zum Beispiel einen Raum von konstantem Volumen mit einer teilweise dissociierten Verbindung gefüllt. Die Verbindung und ihre abdissociierten Spaltungsprodukte mögen ein stabiles Gleichgewicht bei der Temperatur T bilden. Das Potential der äusseren Kräfte (Normaldruck) wird 0.

Steigern wir die Temperatur um ein geringes, und halten wir das Volumen konstant, so kann man mit Hilfe des Gesetzes der Gleichgewichtsverschiebung leicht voraussehen, welche Änderung die Zusammensetzung des Systems erfahren wird:

1. Ist die Bildung der Verbindung exotherm, so verlangt das Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung, dass eine Temperaturerhöhung von einer Zersetzung begleitet ist.

2. Ist dagegen diese Verbindung endotherm, so verlangt das genannte Gesetz, dass die Temperaturerhöhung von einer Verbindung begleitet ist. Herr Hautefeuille hat gezeigt, dass die Verbindung des Selens mit dem Wasserstoff unter Wärmeabsorption stattfindet. Ein System von Selen, Wasserstoff und Selenwasserstoff muss also nach dem Gesetze der Gleichgewichtsverschiebung um so mehr von dem letztgenannten Stoff enthalten, je höher die Temperatur ist. Die Versuchsergebnisse, die ich unter den in § 3 genannten Bedingungen erhalten habe, zeigen sehr deutlich, dass der Anteil an Selenwasserstoff mit der Temperatur sehr regelmässig steigt, solange man 570° nicht überschreitet.

Oberhalb 570° ungefähr nimmt der Anteil an Selenwasserstoff sehr langsam, aber sehr deutlich ab. Der Selenwasserstoff zeigt also ein Dissociationsminimum bei 570°.

Dieses Ergebniss ist äusserst wichtig. In Verbindung mit dem Gesetze der Gleichgewichtsverschiebung zeigt es, dass Selenwasserstoff sich bei Temperaturen über 570° bei konstantem Volumen aus flüssigem Selen und Wasserstoff unter Wärmeentwickelung bildet. Die Thatsache hat nichts Überraschendes, da die Bildungswärme einer Verbindung sich im allgemeinen mit der Temperatur ändert.

Ein anderer Satz, den man aus den Grundsätzen der Thermodynamik ableiten kann, ist das Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung durch die Änderungen des Druckes, das in folgender Form ausgesprochen wird.

Gegeben sei ein System aus einer oder mehreren homogenen Massen im stabilen Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur T unter dem Einflusse eines konstanten Druckes P. Ändert man bei konstanter Temperatur den Druck um ein unend-

lich Kleines, so geht das System in einen neuen, dem ersten benachbarten Gleichgewichtszustand über. Eine Druckerhöhung bringt eine Änderung hervor, welche, bei konstantem Drucke ausgeführt, eine Volumverminderung mit sich bringen würde. Eine Druckverminderung bewirkt eine Änderung, welche, bei konstantem Druck ausgeführt, eine Volumvergrösserung mit sich bringen würde.

Bei dem von mir untersuchten Systeme sagt das vorstehende Gesetz aus, dass die Zusammensetzung des Systems nahezu unabhängig vom Drucke sein muss.

So kann z. B. eine Drucksteigerung die chemische Zusammensetzung des vorliegenden Systems nicht ändern, denn die Änderung, die eine solche Druckerhöhung in dem Systeme erzeugen könnte, müsste einer Volumverminderung des Systems entsprechen. Nun bringt aber weder die Bildung von Selenwasserstoff, noch die Zersetzung dieses Körpers Volumänderung mit sich (Selenwasserstoff enthält ein gleiches Volum Wasserstoff). Ebenso kann man zeigen, dass eine Druckverminderung das System nicht verändern kann, dessen Zusammensetzung also unabhängig vom Druck ist.

Die Versuche von Herrn Ditte sind hiermit in Übereinstimmung, und auch die Versuche, welche ich zwischen den weitesten Druckgrenzen (vgl. § 5) angestellt habe, lassen keinen Zweifel über diese Folgerung aus dem Gesetze der Gleichgewichtsverschiebung durch Druckänderungen.

Um aus der thermodynamischen Untersuchung der Dissociation Ergebnisse zur quantitativen Prüfung abzuleiten, muss man über die zu betrachtenden Stoffe in jedem einzelnen Falle gewisse Näherungsannahmen machen. So wird man z. B. die gasförmigen Stoffe unter Anwendung der Gleichungen für den vollkommenen Gaszustand behandeln und die festen und flüssigen Körper unter Vernachlässigung ihres spezifischen Volumens im Verhältnis zum spezifischen Volumen der gasförmigen Stoffe.

Herr Horstmann[1]) und Herr Gibbs sind beide zu der Gleichung, welche das Gleichgewicht bei den meisten Dissociationserscheinungen bestimmt, unter den soeben genannten angenäherten Voraussetzungen gelangt.

In dem uns vorliegenden Falle ist diese Gleichung die folgende:

$$\log\left(\frac{p_1}{p_3}\right)^{n_1\omega_1\sigma_1} = \frac{M}{T} + N\log T + P. \qquad (1)$$

[1]) Und nicht Hortsmann, wie es in vielen französischen Abhandl. heisst. *Der Übers.*

M, N und P sind drei Konstanten,
T ist die absolute Versuchstemperatur,
n_1 ist die Molekelzahl des Wasserstoffs in der Reaktionsgleichung,
ω_1 das Molekulargewicht des Wasserstoffs,
σ_1 das spezifische Volum dieses Gases bei 0° und Normaldruck,
p_1 der Partialdruck des Wasserstoffs im Gasgemenge der Röhre bei der Versuchstemperatur, p_3 der Partialdruck des Selenwasserstoffs. Das Symbol log bedeutet hier den Nieperschen Logarithmus.

Ist die Temperatur konstant, so kann man Gleichung (1) schreiben in der Form:

$$\frac{p_1}{p_3} = \text{konst.}, \tag{2}$$

welche zu demselben Schluss führt, wie das Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung durch Druckänderungen.

Ich konnte die Werte der Konstanten M, N und P aus meinen Versuchsergebnissen berechnen.

Hierzu schreiben wir die Gleichung (1) in der Form:

$$\log \frac{p_1}{p_3} = \frac{m}{T} + n \log T + p. \tag{3}$$

Aus den Versuchsergebnissen bei den Temperaturen $t_1 = 350°$, $t_2 = 440°$, $t_3 = 510°$ habe ich gefunden:

$$\begin{aligned} m &= \quad 13170{\cdot}3, \\ n &= \quad\ 15{\cdot}53, \\ p &= -\ 119{\cdot}88. \end{aligned}$$

Die Punkte der Kurve $\varrho = f(T)$, welche man mit Hilfe der Gleichung:

$$\log \frac{p_1}{p_3} = \frac{13170{\cdot}3}{T} + 15{\cdot}53 \log T - 119{\cdot}88 \tag{4}$$

zeichnen kann, fallen zwischen 320° und 720° genügend genau mit denen der Linie BCD zusammen, welche aus den Versuchsergebnissen konstruiert ist.

Die Unterschiede der aus Gleichung (4) berechneten Zahlen von den direkt gefundenen sind von der Grössenordnung der Versuchsfehler. Für die sehr hohen Temperaturen sind die Unterschiede etwas ausgeprägter, aber alle in gleichem Sinne, was mit der Schnelligkeit zusammenhängt, mit der der Selenwasserstoff sich bei diesen Temperaturen bildet und zersetzt.

Berechnung der Temperatur des Dissociationsminimums: Da die Punkte der Kurve BCD sich auf der nach Gleichung (4) gebildeten Linie $\varrho = f(T)$ befinden, so kann man die genaue Temperatur des Dissociationsminimums mit Hilfe dieser Gleichung berechnen.

Setzt man die Derivierte des zweiten Gliedes von (4) gleich Null, so ist offenbar die Temperatur des Dissociationsminimums gegeben durch:

$$T = \frac{13170{\cdot}3}{15{\cdot}53} = 848^0,$$

oder in der 100teiligen Skala:

$$t = 575^0.$$

Berechnung der Bildungswärme: In der Thermodynamik erhält man mit den erwähnten Voraussetzungen eine Beziehung, welche uns für jeden Temperaturwert die zugehörige Bildungswärme der Verbindung zu berechnen gestattet:

Die Beziehung ist die folgende:

$$L = \frac{R}{E}\sigma_3(m - n\,T). \qquad (5)$$

L bedeutet die Bildungswärme bei der absoluten Temperatur T für die Masseneinheit der Verbindung (aufgenommene Wärme), R ist die Gaskonstante, E das mechanische Wärmeäquivalent, m und n die beiden Konstanten der Gleichung (3), σ_3 ist das spezifische Volumen des Selenwasserstoffs bei Normaldruck und Normaltemperatur (760 mm und 0°).

Mit Hilfe der gefundenen Werte von m und n kann man die Bildungswärme für 1 Mol Selenwasserstoff berechnen. Man findet so $81\,L = 17300$ kleine Grammcalorien. Herr Fabre[1]) hat nach kalorimetrischen Methoden ungefähr die Zahl 18000 als Bildungswärme des Selenwasserstoffs aus glasigem Selen und Wasserstoff gefunden. Die Übereinstimmung zwischen diesen Zahlen ist bemerkenswerth, besonders wenn man bedenkt, dass einerseits die Formel (5) unter der Voraussetzung des idealen Gaszustandes für Wasserstoff und Selenwasserstoff aufgestellt ist, und dass man andererseits diese Formel ausserhalb derjenigen Temperaturen angewandt hat, bei welchen m und n bestimmt wurden.

Um die Konstanten m, n und p zu berechnen, habe ich die Formel (3) wie eine empirische Formel mit drei willkürlichen Konstanten behandelt, als wenn diese Konstanten a priori unter einander keine Beziehung hätten. Dem ist aber nicht so, die Konstanten m und n sind vielmehr mit der Bildungswärme der Verbindung durch eine Beziehung verknüpft. In allen Fällen, wo man sich bisher einer Formel vom Typus (3) bedient hat, um das Gleichgewicht eines thermodynamischen Systems dar-

[1]) Fabre, Ann. de phys. et de chim. (6) **10**, 482.

zustellen, hat man auf diese Beziehung keine Rücksicht genommen. Herr Bertrand[1]) hat auf diese Lücke hingewiesen, dieselbe wird durch den hier vorliegenden Fall ausgefüllt, da die Werte der Konstanten m und n, welche aufs beste zur Darstellung der Kurve passen, für die Bildungswärme einen Wert liefern, welcher dem experimentell gefundenen nahe kommt.

§ 5. Einfluss des Druckes.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, den Einfluss des Druckes auf die direkte Bildung des Selenwasserstoffs zu untersuchen, indem ich diesen Druck innerhalb viel weiterer Grenzen, als in den Versuchen von Herrn Ditte variierte und unter Anwendung von genügend kleinen Selenmengen.

Hierzu musste ich ein besonderes Verfahren anwenden, um in ein Glasrohr mit Selen reines Wasserstoffgas bei einem Drucke von mehreren Atmosphären einzuführen. Dieses Verfahren ist folgendes:

Fig. 5.

Das Glasrohr ist aus zwei Teilen A und B zusammengesetzt (Figur 5), welche durch einen kapillaren Teil CD von mehreren Centimetern Länge miteinander in Verbindung stehen. Die Enden sind ausgezogen, und das Selen befindet sich in A. Man füllt den Apparat mit reinem Wasserstoff und schmilzt dann die Enden m und n vor der Lampe zu. Man hat so in dem Rohre Wasserstoff nahezu beim Drucke einer Atmosphäre. Man senkt dann das Rohr in vertikaler Stellung mit dem Teil A nach oben und dem Ende n nach unten in ein Bad mit Quecksilber, auf dessen Oberfläche man einen annähernd bekannten Druck H ausüben kann. Bricht man nun die Spitze n unter dem Quecksilber ab, so steigt dasselbe in den Teil B und drückt den über ihm befindlichen Wasserstoff zusammen. Man erhitzt nun das Selen gelinde, so dass es geschmolzen an die Stelle C tritt, und lässt es hier erstarren. Der so erstarrte Selenpfropfen bildet hier einen Verschluss.

Vermindert man darauf den Druck auf die Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne, so kommt das Gas in B nahezu auf Atmosphärendruck, der Wasserstoff in A aber behält seinen Druck bei. Man kann dann mit der Stichflamme zwischen C und D den Teil A abschmelzen.

Ich konnte mit diesem Verfahren Wasserstoff unter Drucken bis zu 5 Atmosphären in die Glasröhren einführen.

[1]) Bertrand, Thermodynamique.

Ich gebe hier einige Resultate für die Temperatur 620°:

1.	Gasdruck bei 23°	520 mm	Quecksilber	$\varrho = 40{\cdot}67$
2.	„ „ „	1270	„	$\varrho = 41{\cdot}12$
3.	„ „ 25°	1520	„	$\varrho = 42{\cdot}00$
4.	„ „ 22°	3016	„	$\varrho = 42{\cdot}3$

Für die Temperatur 475°:

1.	Gasdruck bei 22°	1450 mm	Quecksilber	$\varrho = 38{\cdot}4$
2.	„ „ 23°	2556	„	$\varrho = 39{\cdot}17$

Schliesslich für die Temperatur 325°:

1.	Gasdruck bei 17°	825 mm	Quecksilber	$\varrho = 18{\cdot}2$
2.	„ „ 15°	3240	„	$\varrho = 20{\cdot}6$

Diese Ergebnisse zeigen ebenso wie die Versuche von Herrn Ditte, dass die Druckvermehrung die bei einer gewissen Temperatur gebildete Menge Selenwasserstoff nur ein wenig steigert, und dass ferner sich dieser Einfluss um so fühlbarer macht, je niedriger die Versuchstemperatur ist.

Diese beiden Folgerungen sind durchaus nicht in Widerspruch mit dem Gesetze der Gleichgewichtsverschiebung durch Druckänderungen, sondern sie bestätigen es, denn die Selenwasserstoffsäure ist in der That viel weiter vom vollkommenen Gaszustand entfernt als der Wasserstoff. Dieser letztere kann bei den Versuchstemperaturen nach dem Mariotteschen Gesetze behandelt werden, der Selenwasserstoff dagegen ist leichter zusammendrückbar, als es dieses Gesetz verlangt. Er nähert sich aber um so mehr dem vollkommenen Gaszustande, je höher die Temperatur ist.

Hiernach muss sich in einem System aus Wasserstoff, Selen und Selenwasserstoff im Gleichgewicht bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck das Volum vermindern, wenn sich in dem System bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ein wenig Selenwasserstoff bildet. Die Volumverminderung muss um so geringer sein, je höher die Temperatur ist.

Das Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung sagt aus, dass eine Drucksteigerung eine Volumverminderung hervorrufen muss. Also muss hierbei nach dem Vorstehenden der Bruchteil an Selenwasserstoff zunehmen. Eine Druckverminderung bringt die entgegengesetzte Wirkung hervor.

Bei höherer Temperatur ist eine gleiche Druckänderung von einer geringeren Volumänderung begleitet, der Anteil an Selenwasserstoff wird also weniger geändert.

Die Erfahrung bestätigt auch so vollständig wie möglich die Folgerungen der Theorie.

§ 6. Versuchsergebnisse bei Temperaturen unter 320°.

Bei den Temperaturen unter 350° habe ich zugleich und mit beträchtlichen Erhitzungszeiten die direkte Bildung und die Zersetzung des Selenwasserstoffs durch die Wärme untersucht.

In ein konstantes Ölbad von 150° brachte ich 5 Röhren. Drei von ihnen enthielten Selen und ein Gemisch von Wasserstoff und Selenwasserstoff, die beiden anderen enthielten Selen und reinen Wasserstoff.

Diese Röhren wurden Sonnabend den 27. April 1895 um 6 Uhr abends in das Bad gebracht. Donnerstag den 2. Mai wurde eine Röhre mit reinem Wasserstoff herausgenommen, die Analyse zeigte, dass sie keine Spur von Selenwasserstoff enthielt. Zur selben Zeit wurde ein Rohr, das anfänglich ein Gasgemisch mit 41 % Selenwasserstoff enthalten hatte, abgekühlt, man fand darin:

P	V	v	ϱ	t
0·05	8·5	5·25	38·23	117 Stunden

Hier bedeuten:

P das Gewicht des in die Röhre eingeführten Selens,
V das gesamte Gasvolumen bei Atmosphärendruck,
v das Volumen nach Absorption des Selenwasserstoffs durch Kalilauge,
t die Zeitdauer der Erhitzung.

Donnerstag den 9. Mai wurden die Gasgemische der beiden anderen Röhren analysiert.

Nach 264 Stunden hatte sich der Wasserstoff noch nicht mit dem Selen verbunden. Er blieb in der Röhre, welche anfänglich das Gemisch mit 38·25 % Selenwasserstoff enthielt, bestehen. Man sieht also, dass nach nahezu der doppelten Erhitzungsdauer der Anteil von Selenwasserstoff nahezu derselbe geblieben. Man kann schliessen, dass in einer Röhre bei 150°, welche anfänglich einen starken Anteil von Selenwasserstoff enthält, das Gasgemenge am Ende einer gewissen Zeit eine sich nicht mehr ändernde Zusammensetzung hat, indem der Wert ϱ, welcher diese Zusammensetzung des Gemisches bestimmt, bei 38·24 liegt.

Die letzte Röhre des vorstehenden Versuches zerbrach beim Herausnehmen aus dem Bade.

In ein anderes Ölbad von ungefähr 200° (die Temperatur schwankte zwischen 199° und 202°) wurden am 20. März 1895 um 11 Uhr morgens acht Röhren gebracht, von denen zwei nur Selen und Wasserstoff allein enthielten.

Eine Röhre mit einem Anfangsgehalt von 40 % Selenwasserstoff wurde Sonnabend den 27. März um 6 Uhr abends herausgenommen,

sie war also 175 Stunden erhitzt worden. Ihre Analyse ergab:

P	V	v	ϱ	t
0·05	8·25	5·9	28·48	175 Stunden

eine andere Röhre, die zu gleicher Zeit herausgenommen wurde, ergab:

0·05	8·525	6·133	28·05	175 Stunden

Die eine der Röhren, welche anfänglich reinen Wasserstoff enthielten, gab nach 175stündiger Erhitzung keine Spur der Verbindung.

Acht Tage nachher wurden zwei neue Röhren aus dem Bade genommen. Dieselben ergaben Resultate, die wenig von den vorstehenden verschieden waren.

Versuche bei 250°: Eine Röhre, welche einen Monat lang auf 250° erhitzt war, enthielt eine messbare Menge Selenwasserstoff. Die Analyse ergab für ϱ die Zahl 2·5, eine andere Röhre, welche nach $1^1/_2$ Monat demselben Bade entnommen wurde, ergab $\varrho = 2·3$, eine dritte Röhre endlich ergab nach zwei Monaten und vier Tagen $\varrho = 2·5$.

Das System bekommt also unter diesen Bedingungen nach Ablauf einer sehr langen Zeit eine Zusammensetzung, die sich dann nicht mehr ändert.

Versuche bei 260°: Bei dieser Temperatur habe ich nur die direkte Vereinigung des Selens mit dem Wasserstoff untersucht.

Zwei Röhren, welche im Ölbad je 1 Monat und $1^1/_2$ Monat erhitzt worden waren, ergaben:

P	V	v	ϱ	t
0·05	10·75	10·415	3·14	1 Monat
0·05	7·15	6·935	3·00	$1^1/_2$ „

Versuche bei 270°: Die Röhren, welche zur Untersuchung der Zersetzung des Selenwasserstoffs dienten, enthielten anfänglich 0·05 g Selen. Sie wurden zuerst zwei Stunden auf ungefähr 600° erhitzt und dann plötzlich abgekühlt. Hierauf brachte man sie in ein Ölbad von 270°.

Die Erhitzungsdauer war je 192, 288, 480 und 490 Stunden. Man fand sodann für ϱ die entsprechenden Zahlen 17·1, 16·5, 16·05 und 16·3. Man kann die Zahl 16 als den Wert betrachten, den man für ϱ nach unendlich langer Erhitzungsdauer finden würde.

Eine Röhre, welche anfänglich Selen und Wasserstoff enthielt, ergab nach ebenfalls 490stündigem Erhitzen auf 270° für ϱ die Zahl 4·91. Eine andere Erhitzung bei derselben Temperatur während eines Monats ergab für ϱ die Zahl 4·78.

Die Ergebnisse der beiden Versuche sind:

P	V	v	ϱ	t
0·05	10·1	9·6	4·91	490 Stunden
0·05	8·7	8·285	4·78	1 Monat

Man sieht, dass der Anteil Selenwasserstoff, der durch direkte Vereinigung sich bildet, niemals den Bruchteil 0·048 vom Gesamtdruck des Gasgemisches überschreitet.

Versuche bei Temperaturen zwischen 300° und 325°:

In der folgenden Tabelle gebe ich die Versuchsresultate. In der ersten Reihe stehen die Temperaturen, in der zweiten die Erhitzungszeiten t, in den beiden anderen die zugehörigen Werte von ϱ. In der letzten Reihe gebe ich die Werte von ϱ, die man mit Hilfe der Gleichung (3) erhält. (Man bedenke, dass die Koëffizienten m, n und p dieser Gleichung aus drei Versuchen oberhalb 320° berechnet worden sind.)

		Werte von ϱ		
T	t in Stunden	Verbindung	Zersetzung	nach der Gleichung (3)
300°	212	0·124	0·172	0·15
„	322	0·127	0·170	„
315°	196	0·164	0·185	0·174
„	320	0·1625	0·1801	„
325°	175	0·187	0·193	0·192
„	213	0·1882	0·192	„

Oberhalb 325° erhält man nahezu denselben Grenzwert sowohl durch Verbindung wie durch Zersetzung.

Die Versuchsergebnisse für Temperaturen unter 325° gestatten uns, folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Die direkte Vereinigung zwischen Wasserstoff und Selen ist ein begrenzter Vorgang; die Zersetzung des Selenwasserstoffs durch die Wärme ist ebenfalls ein begrenzter Vorgang.

2. Bei gleicher Temperatur ist der Grenzwert der Zusammensetzung des Gasgemisches, welches man ausgehend von Wasserstoff und Selen erhält, merklich verschieden von dem Grenzwert des Gasgemisches, welches man erhält, wenn man von einem an Selenwasserstoff reichen System ausgeht. Das zweitgenannte Gemisch ist immer viel reicher an Selenwasserstoff als das erste.

3. Die beiden Grenzzusammensetzungen sind um so verschiedener, je niedriger die Temperatur ist. Je höher die Temperatur gesteigert wird, um so näher kommen sich die beiden Grenzzusammensetzungen. Sie fallen zusammen, wie wir bereits gesehen haben, bei Temperaturen über 325°.

Falsche Gleichgewichte: Die Versuchsergebnisse bei Temperaturen unter 320° können durch zwei Kurvenäste AB und acB

dargestellt (Fig. 2) werden, welche sich im Punkte B mit dem Kurvenaste BCD vereinigen, den wir mit den Versuchsergebnissen für Temperaturen über 320° zeichnen konnten.

Der Ast acB zeigt ein Minimum der Ordinate, welche der Temperatur von nahezu 270° entspricht.

Wir wollen einen Punkt a der Kurve AB betrachten, er stellt einen Gleichgewichtszustand des Systems dar, welcher erhalten wurde, wenn man ein zugeschmolzenes Rohr mit einem anfänglichen Gehalt an Selen und Wasserstoff, aber ohne Selenwasserstoff genügend lange bei der entsprechenden Temperatur Θ erhitzt hatte.

Nach dem Gesetze der Gleichgewichtsverschiebung muss (wenn man sich erinnert, dass Selenwasserstoff eine endotherme Verbindung ist) eine Temperaturerhöhung bei den hier untersuchten Temperaturen die Wirkung haben, den Anteil an Selenwasserstoff im Gemisch zu vermehren. Das findet auch in der That statt. Dagegen muss eine Temperaturerniedrigung von einer teilweisen Zersetzung der Verbindung begleitet sein. Diese Zersetzung ist nun aber unmöglich.

Das Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung ist hier also nicht mehr in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Man gelangt zu einem analogen Ergebnis bei Betrachtung der Gleichgewichte, welche von den Punkten der Kurve acB dargestellt werden.

Die beiden Kurvenzweige acB und AB begrenzen ein Gebiet, in dem jeder Punkt noch einen Gleichgewichtszustand des Systems darstellt. Betrachtet man irgend einen von diesen Gleichgewichtszuständen, so sieht man, dass er in keiner Weise, sei es durch Erhöhung oder sei es durch Erniedrigung der Temperatur des Systems gestört wird. Das Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung ist hier also noch in Widerspruch mit der Erfahrung.

Während uns die klassische Thermodynamik aussagt, dass die darstellenden Punkte der verschiedenen Gleichgewichtszustände auf einer Kurve liegen müssen, welche sich stetig von links nach rechts erhebt (da die Verbindung endotherm ist), zeigt uns der Versuch im Gegenteil, dass es eine Menge anderer Gleichgewichtszustände giebt, deren darstellende Punkte über ein ganzes Flächengebiet verteilt sind.

Herr Duhem[1]) hat den soeben genannten Gleichgewichtszuständen den Namen „falsche Gleichgewichte“ gegeben. Dieselben sind experimentell herstellbar, obwohl sie von der klassischen Thermodynamik für unmöglich erklärt werden, und der Name „echte Gleichgewichte“

[1]) Traité élémentaire de mécanique chimique I, p. 203.

im Gegenteil nur für die von der Theorie vorausgesehenen Zustände beansprucht wird.

Herr Duhem hat gezeigt, dass die falschen chemischen Gleichgewichte eine sehr grosse Analogie mit den mechanischen Gleichgewichten, die durch Reibung entstehen, haben. Er kam bei der Untersuchung der falschen Gleichgewichte zu folgender Annahme, welcher die Erfahrung durchaus nicht widerspricht:

Bei konstantem Volumen sind bei niedriger Temperatur die beiden Linien, welche das Gebiet der falschen Gleichgewichte begrenzen, äusserst weit von der Linie der echten Gleichgewichte (wie sie durch Gleichung (3) definiert ist) entfernt. Mit steigender Temperatur nähern sie sich der letztgenannten Linie und fallen asymptotisch mit ihr zusammen, wenn die Temperatur ins unendliche wächst.

Die Versuche zeigen, dass die beiden Linien, welche das Gebiet der falschen Gleichgewichte abgrenzen, sich schnell einander nähern und von 320° an praktisch völlig zusammenzufallen.

Oberhalb dieser Grenztemperatur lassen die Versuchsfehler keine Unterscheidung dieser beiden Linien mehr zu.

Bestimmt man ferner die Konstanten der Formel (3) aus Versuchen über 320°, und benutzt man diese Formel zur Extrapolierung, um auch unterhalb 320° die Linie der echten Gleichgewichte zu zeichnen, die bei diesen Temperaturen nur noch einen mathematischen Sinn hat, so findet man in Übereinstimmung mit der vorstehenden Theorie, dass diese Linie der echten Gleichgewichte vollständig in das Gebiet der falschen Gleichgewichte zu liegen kommt, und dass die beiden Linien, welche dieses letztgenannte Gebiet begrenzen, sich jener Linie bei einer Temperatur von 320° tangential anschliessen.

§ 7. Über die Verbindung des Selens mit dem Wasserstoff in einem ungleichmässig erwärmten Raume.

Wir haben gesehen, dass sich die Versuchsergebnisse über die direkte Vereinigung des Selens mit dem Wasserstoff und über die Zersetzung des Selenwasserstoffs unter dem Einfluss der Wärme durch drei Kurventeile AB, acB und BCD darstellen lassen, die sich im Punkte B vereinigen.

Die Kurven teilen die Ebene in drei Gebiete. Ein Punkt eines dieser Gebiete stellt einen bestimmten Zustand eines Systems dar, welches bei einer durch die Abscisse gegebene Temperatur Selen im Überschuss

und einen Anteil an Selenwasserstoff enthält, der durch die Ordinate $M_1\theta_1$ desselben Punktes angegeben wird.

Es können drei Fälle auftreten (Fig. 2):

Der Punkt M_1 befindet sich im Gebiete I. Der Versuch zeigt, dass das zugehörige System nicht im Gleichgewicht ist, ein Teil des freien Wasserstoffs verbindet sich mit dem Selen, und der Anteil an Selenwasserstoff wächst, bis der darstellende Punkt die Lage μ auf der Kurve erreicht hat. Zu jedem Punkte des Gebietes I gehört ein System, in welchem der Anteil an Selenwasserstoff steigen muss. Das Gebiet I heisst das Verbindungsgebiet.

2. Der Punkt M_2 befindet sich im Gebiete II. — Das zugehörige System ist ebenfalls nicht im Gleichgewicht, denn der Anteil an Selenwasserstoff kann auch hier nicht unverändert bleiben. Der Versuch lehrt, dass sich ein Teil dieses Gases zersetzt, bis der darstellende Punkt des Systems die Lage μ eingenommen hat. Das Gebiet II heisst das Dissociationsgebiet.

3. Der Punkt M_3 befindet sich im Gebiete III. — In dem zugehörigen System kann sich der Anteil an Selenwasserstoff nicht vergrössern, da er bereits grösser als die Menge $\alpha\theta_3$ ist, welche sich bei der Temperatur θ_3 überhaupt direkt bilden kann. Der vorhandene Anteil an Selenwasserstoff kann aber auch nicht abnehmen, da er bereits kleiner ist, als die kleinste Menge, welche von ihm bei derselben Temperatur noch bestehen bleibt.

Das System befindet sich hier also in einem Gleichgewichtszustand, aber das ist ein ganz eigentümliches Gleichgewicht. Ändert man bei konstanter Temperatur den Gehalt des Systems an Selenwasserstoff im einen oder anderen Sinne, so erhält man einen neuen Gleichgewichtszustand, und das System kehrt nicht zu seiner anfänglichen Zusammensetzung zurück.

Herr Duhem hat diesen eigentümlichen Zuständen, welche den darstellenden Punkten des Gebietes III entsprechen, den Namen „falsche Gleichgewichte“ gegeben. Dieses Gebiet heisst also das „der falschen Gleichgewichte“.

Diese Überlegungen geben uns Rechenschaft über die Erscheinungen, welche ein Rohr mit Selen und Wasserstoff zeigt, wenn seine Temperatur in der Richtung von dem einen Ende zum anderen hin stetig verschieden ist.

Vorläufig wollen wir noch von der Flüchtigkeit des Selens absehen, wir werden ihren Einfluss erst später prüfen.

Wir wollen immer voraussetzen, dass das Selen am Beginn des Versuches in dasjenige Ende der Röhre gebracht worden sei, welches auf die höchste Temperatur erhitzt ist.

Es sind dann drei Fälle zu unterscheiden:

1. Die äussersten Temperaturen der teilweise erhitzten Röhre liegen beide über 350°:

Liegt die Röhre ganz wagerecht im Ofen, so geschieht folgendes:

Im Beginn des Versuches liegen alle darstellenden Punkte, welche den verschiedenen Teilen des Systems zukommen, alle auf der Temperaturaxe zwischen den Punkten t_1 und T_1, sie sind im Verbindungsgebiet (Fig. 6). Das Selen verbindet sich also mit dem Wasserstoff und, wenn es keine Gasdiffusion gäbe, wären die den verschiedenen Abschnitten der Röhre entsprechenden darstellenden Punkte am Ende einer gewissen Zeit auf der Kurve AB zwischen den Punkten M und N verteilt. Infolge der Diffusion sucht die Zusammensetzung des Gasgemenges in jedem Punkte dieselbe zu werden. Unter der Voraussetzung, dass die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Selen sich umso schneller vollzieht, je höher die Temperatur ist, sucht sich aus diesen Gründen die Zusammensetzung des Gemisches derjenigen zu nähern, welche dem heissesten Punkte der Röhre entspricht.

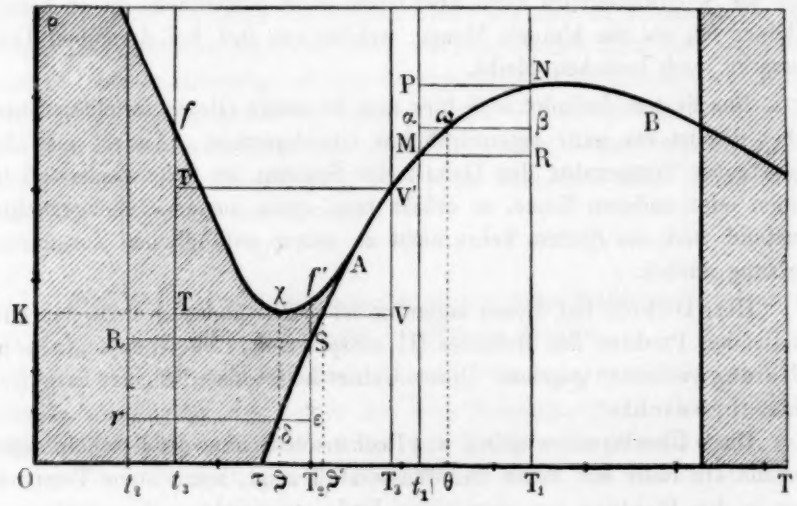


Fig. 6.

Nach einer gewissen Zeit befinden sich die darstellenden Punkte der verschiedenen Teile des Systems auf der Geraden NP geordnet.

Diese Punkte aber liegen im Zersetzungsgebiet. In den kälteren Teilen der Röhre schlägt sich das Selen nieder. Dieser Körper ist also auf diese Weise durch eine scheinbare Verflüchtigung von dem heissen Röhrenende zu dem kalten Ende befördert worden.

Durch die Zersetzung des Selenwasserstoffs wird das in der Geraden NP dargestellte Gleichgewicht nicht merklich gestört, solange noch Selen bei der Temperatur T_1 vorhanden ist, da die Vereinigung der beiden Stoffe bei dieser Temperatur viel schneller geschieht, als die Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen.

Vom Augenblicke an, wo es im heissen Ende der Röhre kein Selen mehr giebt, wird der Zustand des Systems in jedem Augenblicke durch eine zu PN parallele Gerade dargestellt, welche sich langsam der Geraden MR nähert.

Wir betrachten die Stellung $\alpha\omega\beta$ dieser Geraden und nennen θ die dem Punkte ω entsprechende Temperatur. Zwischen den Temperaturen θ und T_1 sind die darstellenden Punkte im Verbindungsgebiet. Gäbe es noch Selen in den verschiedenen Punkten der Röhre, welche auf diesen Temperaturen gehalten werden, so würde sich Selenwasserstoff bilden; in allen diesen Fällen also kann sich dieses Gas nicht zersetzen. Da sich dagegen zwischen den Temperaturen t_1 und θ die darstellenden Punkte in der Zersetzungszone befinden, so zersetzt sich der Selenwasserstoff, und die Gerade $\alpha\omega\beta$ senkt sich, indem die Gesamtmenge dieses Gases kleiner wird. Wenn sich schliesslich alles Selen im kalten Teile der Röhre angesammelt findet, so liegen alle darstellenden Punkte, welche den verschiedenen Teilen der Röhre entsprechen, auf der Geraden MR im Verbindungsgebiet. Aus Mangel an Selen kann jetzt aber keine Verbindung stattfinden, der vorhandene Selenwasserstoff kann sich auch nicht zersetzen, das Gleichgewicht ist also erreicht, und man sieht, dass die Zusammensetzung des Gasgemisches dieselbe ist, als wäre die Röhre in allen ihren Punkten auf der niedrigsten Temperatur t_1 gehalten worden.

Das im Überschuss angewandte Selen, welches selbst als nicht flüchtig vorausgesetzt war, findet sich vollständig im kälteren Punkte der Röhre verdichtet.

2. Die äussersten Temperaturen der Röhre liegen beide unter 310°:

Im Anfang liegen die darstellenden Punkte, welche den verschiedenen Teilen des Systems entsprechen, auf der Temperaturaxe zwischen den Punkten t_2 und T_2. Diese Punkte liegen nicht alle im Verbindungsgebiet, sondern nur diejenigen, deren Temperatur sich zwischen

τ und T_2 befindet. In diesen Punkten vereinigt sich das Selen mit dem Wasserstoff, und der Zustand des Systems wird in jedem Augenblick durch eine Gerade $\gamma\delta\varepsilon$ dargestellt, welche sich langsam bis zu der Stellung RS erhebt. Da sich nun alle darstellenden Punkte in dem Gebiete der falschen Gleichgewichte befinden, so kann weder Bildung, noch Zersetzung des Selenwasserstoffs stattfinden, und das Gleichgewicht ist erreicht. Wie man sieht, ist es dasselbe, als wäre die ganze Röhre vollständig auf die Temperatur des heissesten Punktes gebracht worden.

Das Selen bleibt an dem heissen Ende der Röhre, wohin man es anfänglich gebracht hatte.

3. Von den beiden äussersten Temperaturen der Röhre liegt die eine über 310°, die andere bei gewöhnlicher Temperatur.

In jedem Augenblicke liegen die darstellenden Punkte der verschiedenen Röhrenteile auf einem Teile einer zur OT-Axe parallelen Geraden, welcher durch die zu t_3 und T_3 gehörigen Ordinaten begrenzt wird. Es ist leicht zu sehen, dass der Anteil an Selenwasserstoff zu wachsen beginnt, bis er den Wert OK hat.

Ein Teil der Geraden TV befindet sich im Verbindungsgebiet, die Bildung von Selenwasserstoff findet also weiter statt, so dass sich die Gerade über TV erhebt, sich also ein Teil dieser Geraden im Dissociationsgebiet befindet. Ein Teil des Selenwasserstoffs zersetzt sich daher in den Punkten der Röhre, deren Temperatur nahe bei dem Ordinatenminimum der Kurve ff' liegt.

Da die Verbindung bei der Temperatur T_3 ein schnellerer Vorgang ist als die Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen, so wächst die Menge des Selenwasserstoffs weiter, bis die darstellenden Punkte sich alle auf der Geraden $T'V'$ befinden. Ein Teil dieser Punkte befindet sich im Zersetzungsgebiet, es wird in jedem Augenblicke Selenwasserstoff in den entsprechenden Röhrenteilen zersetzt, und der Anteil an diesem Gase bleibt nur infolge der gleichzeitigen Entstehung von Selenwasserstoff am warmen Röhrenende unverändert.

Aus dem vorstehenden folgt, dass das Selen verschoben und zu denjenigen Punkten des Apparates übergeführt wird, wo die Temperatur in der Nähe von ϑ ist.

Es kommt ein Augenblick, wo das warme Röhrenende kein Selen mehr enthält. Von nun an wird der Anteil von Selenwasserstoff in der ganzen Röhre geringer, und die Gerade, welche der geometrische Ort der darstellenden Punkte ist, nähert sich wieder der Lage TV. Das

Gleichgewicht ist erreicht, wenn sie mit TV zusammenfällt. Man sieht, dass unter diesen Bedingungen die schliessliche Zusammensetzung des Gasgemisches unabhängig von den beiden äussersten Temperaturen ist, sie strebt einem vollständig bestimmten Werte zu.

Das als nicht flüchtig vorausgesetzte Selen kondensiert sich schliesslich in einem Punkte der Röhre, wo die Temperatur bei ϑ liegt.

Experimentelle Bestätigungen: Ich wandte einen Ofen an, dessen Hauptteil in einem sehr dicken Gusscylinder bestand (äusserer Durchmesser 0·075 m, innerer Durchmesser 0·03 m). Dieser war horizontal in die Axe eines cylindrischen Ofens gebracht, welcher aus Ziegeln und Thon geformt war. Die Flamme des Gasbrenners war gezwungen, die ganze Mantelfläche des Cylinders zu bestreichen, welche zwischen zwei auf der Cylinderaxe senkrechten, einander nahen Cylinderschnitten lag. Ausserhalb des Teiles, welcher direkt erhitzt wurde, nahm die Temperatur stetig ab. Mittels der Thermosäule untersuchte ich die Temperaturverteilung in dem von der zugeschmolzenen Röhre eingenommenen Raume. Es folgen hier einige Versuchsergebnisse: Die äussersten Temperaturen sind bezüglich mit T und t bezeichnet, ϱ bedeutet immer das Verhältnis des Partialdruckes vom Selenwasserstoff zum Gesamtdruck des Gemenges:

1. Äusserste Temperaturen höher als 320°:

$T = 658°$ $t = 425°$

$\varrho = 36·78.$

Eine vollständig bei 658° erhitzte Röhre gab $\varrho = 39·5$

„ „ „ 425° „ „ „ $\varrho = 34·2.$

$T = 640°$ $t = 440°$

$\varrho = 36·28.$

Eine vollständig bei 640° erhitzte Röhre gab $\varrho = 40·1$

„ „ „ 440° „ „ „ $\varrho = 35·2.$

$T = 510°$ $t = 350°$

$\varrho = 24·5.$

Eine vollständig bei 150° erhitzte Röhre gab $\varrho = 39·8$

„ „ „ 350° „ „ „ $\varrho = 23·4.$

2. Äusserste Temperaturen unter 320°:

$T = 260°$ $t =$ Zimmertemperatur

$\varrho = 3·12.$

Eine vollständig bei 260° erhitzte Röhre gab $\varrho = 3·12.$

$T = 285°$ $t =$ Zimmertemperatur

$\varrho = 8·4.$

Eine vollständig auf 285° erhitzte Röhre gab $\varrho = 8·5.$

3. Es sei endlich von den beiden äussersten Temperaturen die eine höher als 320°, die andere bei gewöhnlicher Temperatur:

$T = 592°$	$t =$ Zimmertemperatur	
	$\varrho = 19{\cdot}86.$	
$T = 680°$	$t =$ „	
	$\varrho = 20{\cdot}02.$	
$T = 700°$	$t =$ „	
	$\varrho = 19{\cdot}77.$	

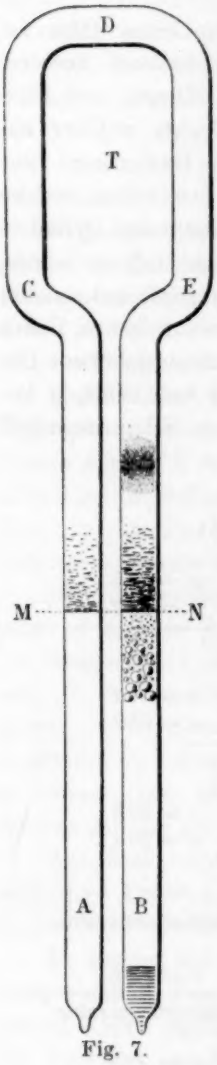


Fig. 7.

Die schliessliche Zusammensetzung des Gasgemisches ist hier also unabhängig vom Werte der äussersten Temperaturen.

Bemerkung. In allen vorstehenden Versuchen waren die Röhren wagerecht in dem Ofen angebracht. Ich überzeugte mich, dass die angewandte Erhitzungsdauer genügend war, um das Gleichgewicht unter den Versuchsbedingungen zu erreichen.

Der Versuch zeigt ferner, dass die Bildung von Selenwasserstoff in den heissen Teilen der Röhre viel schneller sein muss, als die Zersetzung desselben in den kalten Röhrenteilen. Kühlt man in den obengenannten Versuchen die Röhren plötzlich ab, bevor noch alles Selen das heisseste Röhrenende verlassen hat, so findet man in der That, dass die Zusammensetzung des Gasgemisches nahezu dieselbe ist, welche man in einer vollständig bei der Temperatur dieses Röhrenendes erhitzten Röhre erhalten würde.

Man kann sich so einrichten, dass man beständig Selen im heissesten Ende der Röhre hat. Hierzu braucht man nur die Röhre senkrecht in den Ofen zu stellen mit dem heissesten Ende nach unten. Ist die Selenmenge genügend gross, so fällt der in den kalten Röhrenteilen verdichtete Körper infolge seines Gewichtes immer wieder nach den warmen Teilen zurück. Das Gleichgewicht, das sich in dem oben angegebenen Sinne einzustellen strebt, wird so durch diese rein mechanische Überführung des Selens in jedem Augenblick zerstört.

Scheinbare Verflüchtigung: Wir haben unsere Betrachtung bisher so geführt, als ob das Selen

nicht flüchtig wäre. In Wirklichkeit ist es aber ein flüchtiger Körper, und die Erscheinungen der scheinbaren Verflüchtigung sind durch Erscheinungen verdeckt, welche von der wirklichen Flüchtigkeit dieses Körpers herrühren.

Um die Erscheinung der scheinbaren Flüchtigkeit deutlich zu zeigen, kann man in folgender Weise vorgehen: In ein Rohr (Fig. 7) mit zwei Schenkeln A und B, welche durch eine Schleife CDE verbunden sind, bringt man Selen und Wasserstoff. Das Selen befindet sich in dem äussersten Ende des Schenkels B. Der untere Teil des Apparates wird nun in einem Ofen auf 500° gebracht. Der oberhalb MN gelegene Teil aber befindet sich ausserhalb des Ofens, so dass alle Punkte der Schleife CDE die Temperatur von 50° nicht überschreiten, jedenfalls aber weit unter der Schmelztemperatur des Selens bleiben.

Nach Ablauf einer gewissen Zeit beobachtet man in den beiden Schenkeln einen Beschlag aus Selen. Während man in dem Schenkel B einen Beschlag beobachtet, der aus zwei getrennten Teilen besteht (Selenkrystalle und erstarrte Selentropfen), ist der Beschlag im Schenkel A nur aus Krystallen zusammengesetzt. Die Bildung der Krystalle im Schenkel A ist eine Folge der scheinbaren Verflüchtigung. Es ist thatsächlich unmöglich, eine direkte Überführung von Selendampf aus dem Schenkel B nach dem Schenkel A anzunehmen, denn dieser Dampf würde sich viel leichter vorher in dem aus dem Ofen herausragenden Teile des Apparates verdichten, als in dem Schenkel A in der Nähe von MN.

Die Uebergangstemperatur des Natriumsulfats: ein neuer Festpunkt in der Thermometrie.

Von

Th. W. Richards.

1. Über die Konstanz des fraglichen Punktes; unter Mitwirkung von Jesse Briggs Churchill.

Gemäss der Phasenregel von W. Gibbs müssen wir, um einen nonvarianten Punkt in irgend einem Gebilde zu erhalten, zwei Bedingungen mehr feststellen, als die Zahl der Bestandteile des Gebildes beträgt. Enthält, mit anderen Worten, das Gebilde nur einen Bestandteil, so müssen drei Bedingungen festgestellt werden, vier bei zwei Bestandteilen, und so fort. Da ein solcher nonvarianter Punkt[1]) bezüglich der Temperatur ebenso unveränderlich ist, wie bezüglich jeder anderen Eigenschaft, so giebt es offenbar eine grosse Zahl von bestimmten Temperaturen, die mit verschiedenen Stoffen erhalten werden können.

Von diesen verschiedenen nonvarianten Punkten benutzt die Welt nur zwei, die möglichst einfachen, als die Hauptpunkte in der Thermometrie. Die bestimmten Bedingungen sind: ein gewisser Druck und zwei Phasen eines Bestandteils, nämlich Wasser. Während zweifellos 0° und 100° stets die Bezugspunkte bleiben werden, wäre es ausserordentlich angenehm, ausserdem wenigstens einen endgiltig definierten Punkt dazwischen zu haben. Viele Thermometer umfassen nicht das ganze Gebiet, und alle werden erheblich durch diese grosse Temperaturänderung bezüglich ihrer inneren Beschaffenheit beeinflusst.

Landolts überaus sorgfältige Bestimmungen einer Anzahl organischer Stoffe[2]) haben gezeigt, dass diese Stoffe zu sehr durch an-

[1]) Trevors Ausdruck „nonvariant" ist eine besonders glückliche Wahl. Die entsprechenden Worte monovariant etc. wären ebenso passend, wenn sie nicht hybride Zusammensetzungen aus Griechisch und Latein wären. Wäre es nicht gut, an ihrer Stelle die homogenen Wörter univariant, bivariant etc. zu benutzen? Es ist nicht wahrscheinlich, dass diese letzteren Ausdrücke Verwechselungen mit univalent etc. verursachen werden, da die Zahl der Silben wie die Betonung in beiden Reihen verschieden sind.

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 349 (1889).

hängende Verunreinigungen beeinflusst werden, als dass sie als zuverlässige Normale dienen könnten. Organische Verbindungen giebt es in zu grosser Zahl, als dass es leicht wäre, einen von ihnen allein zu erhalten; im anorganischen Gebiete scheint ausser Wasser umgekehrt kein geeigneter einfacher Stoff vorhanden zu sein.

Indessen ist keine Ursache vorhanden, sich bei der Suche nach einem festen Punkte auf den Fall eines einzigen Bestandteils zu beschränken. Zwei Bestandteile mit vier Bedingungen müssten ebenso brauchbar sein. Das einzig wesentliche ist, dass der Stoff ganz bestimmte Phasen bildet und leicht in reinem Zustande zu erhalten ist. Roloff[1]) hat den Gebrauch kryohydratischer Punkte als Mittel zur Erhaltung konstanter tiefer Temperaturen vorgeschlagen; doch scheint die Möglichkeit, höhere nonvariante Punkte aus zwei Bestandteilen als Festpunkte in der Thermometrie zu benutzen, bisher nicht ins Auge gefasst worden zu sein.

Von den vielen Paaren solcher Bestandteile scheint Natriumsulfat und Wasser aus mehreren Gründen das geeignetste zu sein.

Zunächst ist das Gebilde $Na_2SO_4 + Na_2SO_4$, $10H_2O +$ gesättigte Lösung + Dampf bei 32·5° im Gleichgewicht[2]). Es ist dies ein überaus gut gelegener Punkt, der weniger oberhalb der Zimmertemperatur liegt, als Nullgrad darunter; er befindet sich in dem Umfange auch grosskugliger Thermometer. Die kleine Temperaturerhöhung bedingt eine sehr geringe Störung in der Spannung des Glases und ebenso eine sehr geringe Korrektion für den herausragenden Faden. Auch liegt 32·5° nahe dem grössten Unterschiede zwischen der Temperatur des Wasserstoff- und der des Quecksilberthermometers.

Andererseits schmilzt Glaubersalz nicht so leicht, dass es Schwierigkeiten machte, es auch an einem ziemlich warmen Orte ungeschmolzen zu halten. Ein Stoff, der nur wenige Grade tiefer schmilzt, würde beständig in einen festen Klumpen zusammenschmelzen, der ohne Verflüssigung nicht aus der Flasche zu entfernen wäre. Auch ist die Thatsache, dass Glaubersalz nicht zerfliesslich ist, von Wert.

Ein viel bedeutenderer Vorteil, was die Genauigkeit anbelangt, ist die grosse Leichtigkeit, mit welcher dieser Stoff in reinem Zustand erhalten werden kann. Seine Löslichkeit ist bei 14° viel geringer, als bei 33°, so dass das Umkrystallisieren durch Abkühlen keinen bedeutenden Materialverlust bedingt. Auch kann es im wasserfreien Zustande durch einfaches Schmelzen der wasserhaltigen Krystalle umkrystallisiert werden,

[1]) Roloff (Nernst), Diese Zeitschr. **18**, 572 (1895).

[2]) Löwenherz hat 32·39° gefunden: Diese Zeitschr. **18**, 70 (1895).

und da durch diesen Vorgang ganz andere Bedingungen der isomorphen Beziehungen hervorgerufen werden, so darf man sich darauf verlassen, dass es gewisse Unreinheiten beseitigen wird, die dem wasserhaltigen Salze anhaften.

Weiter verbraucht das Schmelzen genug Wärme, dass alle durch die mechanische Wirkung langsamem Rühren entwickelte Wärme „latent" gemacht werden kann, ebenso wie die aus der Umgebung etwa aufgenommene. Die halb undurchsichtige Beschaffenheit der Schmelze schliesst alle Gefahr durch strahlende Wärme aus.

Da beim Schmelzen das Volum sich kaum ändert, so haben bedeutende Änderungen des Druckes keinen merklichen Einfluss auf die Temperatur. Diese Thatsache kann von Wichtigkeit werden, wenn man sehr hohe Säulen des Gemenges zu benutzen hat.

Die Zahl der möglichen Hydrate ist in diesem Falle kleiner, als in vielen anderen, und daher ist die Umwandlung eine scharfe. Das Salz $NaSHO_4.7H_2O$ ist so leicht löslich, dass es nicht bei Gegenwart einer der anderen festen Phasen bestehen kann[1]).

Auffallenderweise ist auch der Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes 865°, einer der bestimmten Festpunkte unter den hohen nonvarianten Temperaturen.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass sowohl bezüglich der thermometrischen Beobachtungen, wie bezüglich der chemischen Reinheit der Stoffe an den nachstehenden Untersuchungen die üblichen Vorsichtsmassregeln beobachtet wurden. Während der Untersuchungen wurden verschiedene Thermometer gebraucht; sie werden in dem Masse beschrieben werden, als von ihnen die Rede sein wird. Für die ersten rein qualitativen Untersuchungen diente ein Beckmannsches Thermometer erster Güte von Götze in Leipzig. Das Instrument war in Hundertstel geteilt und konnte leicht auf Tausendstel abgelesen werden. Wegen der dünnen Wände der Thermometerkugel war es besonders empfindlich gegen Druckänderungen; es wurde daher während des Gebrauches besonders sorgfältig behandelt, und ebenso wie alle anderen Thermometer stets in aufrechter Stellung abgelesen. Da die Temperatur des Zimmers während der vorläufigen Versuche wesentlich konstant

[1]) Die Nichtexistenz des Salzes $Na_2SO_4.H_2O$ scheint gegenwärtig bewiesen zu sein (vergl. de Coppet, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 248 und Lescoeur, Ann. Chim. Phys. (6) **21**, 526. 1890). Sollte es dennoch existieren, so würden die unten angegebenen Thatsachen unverändert bleiben, nur müsste überall statt „wasserfreies Salz" „monohydratisches" gelesen werden.

Last, but not least, ist das Glaubersalz sehr wohlfeil und in jedem chemischen und physikalischen Laboratorium zur Hand.

blieb, der Barometerstand ebenso, und die Höhe der Mischung über der Kugel stets gleich gemacht wurde, so waren die Ablesungen untereinander unmittelbar vergleichbar, ohne dass Korrekturen angebracht werden mussten.

Erste Frage: der Einfluss der Aussentemperatur. Zuerst wurde Glaubersalz benutzt, das aus dem Handelsprodukt „purissimum" durch zweimaliges Umkrystallisieren in einer Porzellanschale erhalten worden war. Das Salz wurde gröblich gepulvert und teilweise in einem Exsikkator getrocknet. Wenn es in einem weiten Probierrohre, umgeben von einem Beckmannschen Luftmantel (einem noch etwas weiteren Probierrohr) während einer Stunde bei 32·9° in einem Thermostaten gehalten wurde, so schmolz es mit absoluter Konstanz bei einer Temperatur, die in der willkürlichen Skala des Instruments sich zu 4·758° ergab. Als es am nächsten Tage wieder in den Thermostaten gesetzt wurde, ergab sich genau derselbe Schmelzpunkt. Dabei wurde es zweckmässig befunden, die Masse zuerst über der Flamme zu einer teigartigen Masse zu schmelzen, bevor sie in den Thermostaten gesetzt, und langsam mit einem ringförmigen Platinrührer umgerührt wurde. Als die Badtemperatur auf 36° erhöht wurde, konnte nicht die geringste Änderung beobachtet werden, obwohl die höhere Temperatur während einer halben Stunde einwirkte. Eine Erniedrigung der Temperatur hatte dagegen eine weniger befriedigende Wirkung. Wenn das Bad auf 29° gehalten wurde, so ergab das Thermometer in Natriumsulfat eine Ablesung von 4·746°, also 0·012° weniger als vorher. Um diese Erscheinung zu prüfen, wurde der Versuch mit einer reineren Probe des Salzes, welche in einem Bade von 33° bei 4·760° schmolz wiederholt; als das Bad auf 30° gebracht wurde, war die Temperatur 4·750° an der willkürlichen Skala.

Daraus ergiebt sich, dass die besten Resultate erhalten werden, wenn man das Salz langsam schmilzt, und nicht, wenn man es erstarren lässt. Der Grund hierfür ist offenbar. Das wasserfreie Salz ist viel weniger im stande, übersättigte Lösungen zu bilden, als das hydratische, und dieses schmilzt augenblicklich, wenn es über den Übergangspunkt hinaus erwärmt wird, wobei es eine merkliche Wärmemenge aufnimmt. Damit umgekehrt die Masse erstarrt, muss sich das wasserfreie Salz auflösen, und wasserhaltiges sich abscheiden; beide Vorgänge erfolgen viel weniger schnell, als der vorerwähnte. In allen folgenden Versuchen wurde deshalb der Thermostat etwa einen halben Grad oberhalb des gesuchten Punktes gehalten, wobei das Salz so langsam schmilzt, dass es für Stunden ausreicht.

Zweite Frage: die Reinheit, die bei dem Salze erforderlich ist. Unter van't Hoffs Leitung hat Löwenherz gefunden, dass die Zumischung fremder Stoffe die Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes erniedrigt[1]), ebenso wie bei gewöhnlichen Schmelzpunkten. Daher ist eine Untersuchung über die Reinigung des Salzes für unseren Zweck von grösster Bedeutung.

Das ursprüngliche Salz, aus dem das obige Präparat hergestellt worden war, ergab einen Schmelzpunkt, welcher um 0·06° unter dem des durch Umkrystallisieren in Porzellan gereinigten lag. Zwei weitere Krystallisationen in Platingefässen erhöhten den Schmelzpunkt nur um weitere 0·002°, indem die willkürliche Skala 4·760 angab.

Obwohl sich hieraus als wahrscheinlich ergeben hatte, dass durch die Krystallisation alles aus dem Salze entfernt worden war, was den Schmelzpunkt beeinflussen konnte, erschien eine weitere Prüfung angemessen. Es wurde deshalb ein Kilogramm reinen Natriumbikarbonats sorgfältig mit Wasser gewaschen und dann in einem Überschuss von reiner verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Nach sechs Krystallisationen in Platingefässen war das Salz noch merklich sauer mit Methylorange; nach der Prüfung des Schmelzpunktes wurde daher das Salz nochmals krystallisiert, in einem grossen Goochschen Tiegel gesammelt und ausgewaschen. Obwohl es nun frei von jeder Spur Säure war, wurde es durch Erhitzen auf 100° als wasserfreies Salz gefällt und unter Verwerfen der Mutterlauge bei 33° gelöst und durch Abkühlen krystallisiert. Die letzten Operationen wurden mit reinstem Wasser durchgeführt und alle Vorsichtsmassregeln beobachtet, welche für die genaueste Arbeit erforderlich sind. Ein Teil der letzten Mutterlauge wurde mit reinem Natriumkarbonat neutralisiert und zweimal umkrystallisiert, womit eine dritte Probe erhalten wurde.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes dieser Proben wurde ein anderes Thermometer benutzt. Dieses von Baudin in Paris vorzüglich ausgeführte Instrument war in 0·02 Grade geteilt und liess sich mit Fernrohr und Mikrometer auf Tausendstel ablesen. Die Skala ist etwa 40 cm lang und umfasst zwölf Grade zwischen 21° und 33°; es besitzt eine kleine untere Erweiterung und darunter einen Nullpunkt. Diese Erweiterung befand sich immer innerhalb des Thermostaten, und es ragten nur etwa zehn Grade hervor, welche für die niedrigere Temperatur des Zimmers korrigiert werden mussten. Nachstehend sind die unkorrigierten Ablesungen mit den drei Salzproben gegeben.

[1]) a. a. O.

Das schwach saure Salz schmolz bei	32·520°
Das neutralisierte und umkrystallisierte Salz schmolz bei	32·560°
Das reinste, neunfach krystallisierte Salz schmolz bei	32·561°
Das zuerst hergestellte, zweimal krystallisierte Salz bei	32·560°

Die letzte Beobachtung war gemacht worden; um die Reihe an die erste mit dem Beckmannschen Thermometer ausgeführte anzuschliessen. Da der Druck zugenommen hatte, während die anderen Beobachtungen ausgeführt worden waren, konnte das Götzesche Thermometer nicht befriedigend mit dem französischen verglichen werden.

Offenbar ist es keine schwierige Sache, Natriumsulfat von konstantem Schmelzpunkt zu erhalten. Es scheinen sogar schon zwei Krystallisationen aus Porzellan mit dem reinsten Salze des Handels auszureichen, um jede erhebliche Unreinigkeit zu beseitigen; indessen sollte, um sichere Ergebnisse zu gewinnen, die Reinigung immer so weit geführt werden, bis man konstante Schmelzpunkte erhält. Die wiederholten Krystallisationen des schwachsauren Salzes sind in dieser Beziehung besonders lehrreich, denn man darf schliessen, dass, wenn die Säure beseitigt ist, die anderen zufälligen Verunreinigungen es auch sein werden; und Methylorange ist ein überaus empfindliches Reagens, wenn die Lösungen nicht zu konzentriert sind.

Dritte Frage: die Wirkung veränderlicher Mengen der Phasen. Die Änderung der relativen Mengen der beiden Phasen sollte theoretisch keinen Unterschied in den Werten des nonvarianten Punktes machen, so lange keine von den Phasen vollständig verschwindet. Da aber die Oberfläche jedes vorhandenen festen Körpers als Faktor die Geschwindigkeit der Erreichung des Gleichgewichts bestimmt, so wurde vermutet, dass veränderliche Mengen einen etwas veränderlichen „Gang" in der Temperatur verursachen könnten. Indessen hat thatsächlich keine Vermehrung des flüssigen oder festen Anteils innerhalb der gewöhnlichen Grenzen die geringste Wirkung hervorgebracht, vorausgesetzt nur, dass die Masse sich im Zustande des Schmelzens und nicht in dem des Erstarrens befand, und dass sie ordentlich gerührt wurde. Das Beckmannsche Thermometer bleibt so lange auf 4·760° stehen, als sich das Barometer in der Nähe des Normalstandes befand. Um die schnelle Einstellung des Gleichgewichts zu sichern, pflegten wir stets etwas wasserfreies Salz in Pulverform zuzufügen. Hierdurch werden auch die Tropfen Wasser, die an dem gewaschenen Thermometer und Rührer hängen blieben, unschädlich gemacht. Auch ist es zweckmässig, das Glaubersalz zu pulvern oder es doch in Gestalt sehr kleiner Krystalle zu benutzen, um die Oberfläche zu vergrössern.

Da nun der untersuchte Fall alle Erfordernisse eines genauen Bezugspunktes zu erfüllen scheint, so ist offenbar die Feststellung seiner Beziehung zur internationalen Thermometerskala zu ermitteln.

II. Beziehung auf die internationale Skala.

Die einzigen guten Thermometer mit dem Punkte 33°, welche in dem chemischen Laboratorium zur Verfügung standen, waren zwei aus einem Satz von Baudin (von denen eines schon vorher erwähnt worden ist), und diese sind nicht genau kalibriert worden. Bei einer Bestimmung zeigte das Thermometer Nr. 9389 für den fraglichen Punkt 32·570° und unmittelbar darauf den Gefrierpunkt in reinem schmelzendem Eis zu 0·097°; der Unterschied ist also 32·473°. Später wurde mit demselben Thermometer der Unterschied gleich 32·560 — 0·086 = 32.474. Das andere Thermometer gab bei zwei Versuchen, die um etwa eine Woche auseinander lagen, 32·560 — 0·084 = 32·476 und 32·550 — 0·083 = 32.467. Das Mittel aus allen diesen Werten ist 32·472, und hierzu müssen noch 0·009° gefügt werden als Korrektur für den herrausragenden Faden von 10°, welcher der Temperatur des Zimmers (etwa 26°) ausgesetzt war[1]). Andere Korrekturen können nicht angebracht werden, und für die Richtigkeit der Zahl 32·481° besteht keine andere Gewähr, als die offenbare Sorgfalt, mit der die Thermometer hergestellt worden sind, und die Thatsache, dass beide sehr genau übereinstimmen. Auch ist wahrscheinlich, dass die Thermometer für den vertikalen Gebrauch bestimmt worden sind, so dass auch keine Korrektur für die horizontale Lage erforderlich ist.

Um den genauen Wert sicherer zu bestimmen, hat Prof. Wallace Clement Sabine die Freundlichkeit gehabt, aus dem Jeffersonschen Physikalischen Institut der Harvard-Universität zwei von den ausgezeichneten Normal-Instrumenten, welche dort im Gebrauch sind, zur Verfügung zu stellen. Diese beiden Thermometer Tonnelot Nr. 11142 und 11143 sind einer überaus sorgfältigen Untersuchung und Kalibrierung unterzogen worden. Zu ihnen gehören ausführliche Mitteilungen aus dem internationalen Amt der Masse und Gewichte, und auf diesen beruhen die unten erwähnten Korrekturen, mit Ausnahme der letzten. Diese eine rührt daher, dass die Thermometer nicht vollständig in dem Gemisch von konstanter Temperatur untergetaucht waren, und wurde aus der räumlichen Ausdehnung des Glases und des Quecksilbers berechnet. Die Länge der Säule, die der Temperatur des Zimmers ausgesetzt war, wurde sorgsam mit Hilfe eines anderen Thermometers bestimmt, und ergab sich

[1]) Landolt und Börnsteins Tabellen, S. 143.

mit Rücksicht auf die Wärmeleitung von Glas und Quecksilber zu 22°. Die berechnete Korrektur 0·024° stimmt genau mit Rimbachs empirischem Werte[1]) überein, obwohl dieser kaum für so kleine Unterschiede aufgestellt worden ist, und hat wahrscheinlich keinen Fehler, der 0·003° überschreitet.

Beide Thermometer sind etwa 60 cm lang, umfassen hundert Grade und sind in Zehntel geteilt. Mit Hilfe des benutzten genauen Genfer Kathetometers konnten sie bis auf etwa 0·002° abgelesen werden.

Es wurde reinstes Natriumsulfat einerseits und andererseits Eis aus Wasser benutzt, welches frisch zweimal aus Platin über Permanganat und dann über einer Spur von saurem Kaliumsulfat destilliert worden war, und alle erforderlichen Vorsichtsmassregeln wurden beobachtet. Die Ablesungen der Thermometer wurden in aufrechter Stellung gemacht; unten ist die Umrechnung auf die horizontale Lage gegeben. Während der Ablesungen im Salze stand das Barometer auf 761 mm (korr.) und auf 762·5 bei den Bestimmungen des Eispunktes. Die Mitte der Kugeln war etwa 45 mm unter der Oberfläche der Salzmasse und etwa 50 mm unter dem Eiswasser. Die entsprechenden Drucke sind 4·5 und 3·7 mm Quecksilber. Die Gesamtkorrektur für den äusseren Druck ist völlig zu vernachlässigen und ist nur der Vollständigkeit wegen erwähnt. Ein Teilstrich von Nr. 11142 entspricht 1·000320 normalen Quecksilbergraden, ein Strich von Nr. 11143 gilt 1·000181°. Die Ablesungen wurden mit Prof. Sabines Unterstützung ausgeführt.

Der Übergangspunkt des Natriumsulfats.

	Thermom. 11142	Thermom. 11143
Ablesung des Übergangspunktes	+ 32·400	+ 32·496
Ablesung in schmelzendem Eis	+ 0·120	+ 0·101
Unkorrigierter Unterschied	+ 32·280	+ 32·397
Kaliberkorrektur	+ 0·147	+ 0·028
Korr. für inneren Druck (32°)	+ 0·0330	+ 0·0328
„ „ „ „ (0°)	— 0·0076	— 0·0075
Korr. für äusseren Druck (32°)	— 0·0006	— 0·0006
„ „ „ „ (0°)	+ 0·0007	+ 0·0007
Korr. für die Strichdicke	+ 0·0104	+ 0·0059
Korr. für den herausragenden Faden	+ 0·024	+ 0·024
Übergangspunkt, bezogen auf mittlere Pariser Quecksilbertemperatur	+ 32·487	+ 32·480

Die beiden Zahlen sind wohl so nahe, als man erwarten konnte, namentlich da drei von den vier Ablesungen unglücklicherweise gerade auf Teilstriche gefallen sind.

Die Übereinstimmung des Mittelwertes 32·484° mit dem Werte

[1]) Rimbach a. a. O.

32·481 der beiden unkorrigierten Baudinschen Thermometer ist bemerkenswert; offenbar sind in die empirische Graduation nach der alten Methode die meisten Korrektionen aufgenommen. Die von Löwenherz erhaltene Temperatur von 32·39° ist die einzige, welche mit der unsrigen verglichen werden kann; doch war sie nur für relative Bestimmungen gemessen worden und bezog sich auf ein „Normalthermometer" unbestimmter Herkunft.

Wenn es auch nicht thunlich erscheint, genau die Fehlergrenze des schliesslichen Ergebnisses 32·484° (oder 32.379° nach der Wasserstoffskala) vorauszusagen, so ist doch die Zahl der Wahrheit nahe genug, um sich als eine grosse Wohlthat für diejenigen zu erweisen, welche kein Normalthermometer zu ihrer Verfügung haben. Wünscht man, wie es gewöhnlich der Fall ist, nur Resultate innerhalb einer Fehlergrenze von 0·01°, so ist der Gebrauch eines Thermostaten unnötig. Überraschend genaue Resultate können in einem gewöhnlichen Beckmannschen Gefrierapparat erhalten werden, wenn das äussere Bad einen oder zwei Grade über dem gewünschten Punkt gehalten wird. Thatsächlich ist dieser Punkt leichter herzustellen, als einer der alten Punkte, denn man kann weder Eis, noch Dampf in einer Flasche vorrätig halten[1]). Wahrscheinlich können die Umwandlungspunkte von grossem Nutzen für die Erhaltung grosser Gefässe bei konstanten Temperaturen sein; dieser Punkt verdient Beachtung.

Während sicherlich Natriumsulfat als Bezugsstoff grosse Vorzüge hat, giebt es unzweifelhaft noch viele andere, welche gleichen Zwecken dienen können. Einer von diesen, Calciumnitrat mit einer Übergangstemperatur von etwa 42·7° wird eben in meinem Laboratorium untersucht, und man darf hoffen, dass eine ganze Skala von Bezugsstoffen ermittelt werden kann. Auch darf gehofft werden, dass mit Hilfe eines ausgezeichneten Luftthermometers, das der Vollendung im Jeffersonschen physikalischen Institut nahe ist, eine unmittelbare Bestimmung des Übergangspunktes des Natriumsulfats in Werten des Wasserstoffthermometers gemacht werden wird.

Die Ergebnisse dieser vorläufigen Mitteilung können dahin zusammengefasst werden, dass das Natriumsulfat fast genau bei 32·48° nach dem mittleren Quecksilberthermometer schmilzt; dass diese Temperatur leicht herzustellen ist und sich so konstant erweist, dass sie von grossem Nutzen für die Zukunft der Thermometrie und der Thermostatik werden kann.

[1]) Bezüglich der praktischen Einzelnheiten vergl. Seite 693 ff.

Cambridge (Mass.), Juni 1898.

Ueber die Zuverlässigkeit der mittels der elektrischen Leitfähigkeit bestimmten Dissociationswerte.

Von

Arthur A. Noyes.

1. van Laars Verbesserung der Lösungswärmeformel.

In einem neueren Hefte dieser Zeitschrift[1]) ist eine Abhandlung von van Laar erschienen, worin dieser Autor mit der grössten Bestimmtheit behauptete, dass die aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Dissociationswerte unrichtig sind. Um diese Ansicht zu unterstützen, führt er gewisse „Beweise" an und schlägt eine Hypothese über die Ursache der vermuteten Unzuverlässigkeit der Leitfähigkeitsmethode vor. Die Sache ist von so grosser Wichtigkeit, und die Ansicht von van Laar meiner Meinung nach so vollständig unberechtigt, dass ich mich gezwungen fühle, auf seine Argumente zu erwidern, und die vorhandenen Beweise der gegenteiligen Ansicht anzuführen.

Als ein Beweis seiner Ideen versucht van Laar zu zeigen, dass die aus der Löslichkeitsänderung mit der Temperatur nach thermodynamischen Gleichungen berechneten Lösungswärmen mit den experimentellen viel besser übereinstimmen, wenn man das theoretische (Ostwaldsche) Verdünnungsgesetz eher als das empirische (Rudolphi-van't Hoffsche) aus den Leitfähigkeitswerten abgeleiteten Gesetz bei der Berechnung anwendet. Leider aber hat, wie es mir scheint, Herr van Laar die thermodynamische Beziehung zwischen der Löslichkeitsänderung und der Lösungswärme bei dissociierten Substanzen nicht richtig abgeleitet. Dass seine Gleichung, wobei das empirische Verdünnungsgesetz vorausgesetzt wird, unrichtig ist, ersieht man sogleich daraus, dass dieselbe für den Grenzfall von vollkommener Dissociation ein offenbar falsches Resultat liefert. Die betreffende Gleichung lautet nämlich wie folgt:

$$\frac{L}{RT^2} = \frac{3}{3-\alpha}\frac{d\log s}{dT}, \qquad (1)$$

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 79.

wo L die Lösungswärme, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, α der Dissociationsgrad, und s die Löslichkeit ist. Ist $\alpha = 1$, dann geht diese Gleichung in folgende über:

$$\frac{L}{RT^2} = \frac{3}{2}\frac{d\log s}{dT}. \tag{2}$$

Bei vollständiger Dissociation muss aber offenbar die zutreffende Gleichung von jedem Verdünnungsgesetz ganz unabhängig sein; denn eine Änderung des Dissociationsgrades findet in diesem Falle nicht statt. Und zwar, da bei einem ganz dissociierten zweiionigen Salze die Gleichgewichtskonstante K der allgemeinen Gleichung van't Hoffs

$$\frac{d\log K}{dT} = \frac{Q}{Rt^2}$$

gleich s^2, dem Produkt der Ionenkonzentrationen, ist, so muss gelten:

$$\frac{L}{RT^2} = 2\frac{d\log s}{dT}, \tag{3}$$

eine Gleichung, welche schon[1]) benutzt und bestätigt worden ist. Selbst die von van Laar unter Voraussetzung des theoretischen Verdünnungsgesetzes abgeleitete Gleichung:

$$\frac{L}{RT^2} = \frac{2}{2-\alpha}\frac{d\log s}{dT} \tag{4}$$

vereinfacht sich zu Gleichung (3), wenn $\alpha = 1$. Seine zwei Gleichungen (2) und (4) führen also auf ein verschiedenes Resultat in dem Falle, wo der Einfluss des Verdünnungsgesetzes verschwinden muss.

Aber auch die letzte Gleichung von van Laar kann nicht allgemein richtig sein, obwohl sie die Bedingungen der zwei Grenzfälle erfüllt; denn sie enthält kein Glied, welches die Änderung der Dissociation mit der Temperatur darstellt. Doch ist dieses offenbar notwendig, denn die Lösungswärme einer teilweise dissociierten Substanz kann man als eine Summe zweier Grössen betrachten, von welchen die eine die Lösungswärme der undissociierten Substanz ist, und die andere von der Dissociationswärme abhängt. Die letztere Wärmemenge ist jedoch durch die Temperaturänderung der Dissociationskonstante thermodynamisch bestimmt, während die erstere davon unabhängig ist. Deshalb muss die Summe, die wirkliche Lösungswärme, eine Funktion der Temperaturänderung der Dissociation konstante sein.

Die ursprüngliche Gleichung von van't Hoff[2]):

---

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, S. 516.

[2]) Diese Zeitschr. **17**, 147; $i = (1 + \alpha)$ für einen zweiionigen Elektrolyt.

$$\frac{L}{RT^2} = \frac{id \log is}{dT} = (1+\alpha)\frac{d \log s}{dT} + \frac{da}{dT} \qquad (5)$$

genügt dieser theoretischen Anforderung. Diejenige von van Laar ist eine versuchte Verbesserung derselben. Nämlich nach ihm gilt nicht, wie van't Hoff[1]) und Rudolphi[2]) annahmen:

$$L = W + \alpha Q,$$

wo L die wirkliche (totale) Lösungswärme, W die Lösungswärme der undissociierten Substanz, und Q die Dissociationswärme ist; sondern, da bei der Auflösung der Menge ds ausser ihrer eigenen Dissociationsänderung eine Änderung der Dissociation der Gesamtmenge s der vorhandenen Substanz um $\frac{d\alpha}{ds} ds$ stattfindet, so muss gelten:

$$Lds = Wds + \left(\alpha + s\frac{d\alpha}{ds}\right) Qds,$$

wobei die Grösse $\frac{d\alpha}{ds}$ aus dem Verdünnungsgesetz zu erhalten ist. Für die Lösungswärme L eines g-Mols folgt dann nach van Laar:

$$L = W + \left(\alpha + s\frac{d\alpha}{ds}\right) Q.$$

Diese „Verbesserung" scheint mir aber ganz fehlerhaft zu sein und von einer unrichtigen Auffassung der Bedeutung der Lösungswärme herzurühren. Die molekulare Lösungswärme im thermodynamischen Sinne ist die Wärme, die durch die Auflösung eines Mols der Substanz in eine Lösung von unveränderlicher (dem Gleichgewicht entsprechender) Konzentration aufgenommen wird. Selbst differentiale Konzentrationsänderungen dürfen nicht vorkommen, wenn die thermodynamischen Beziehungen streng gelten sollen; und wenn sie thatsächlich, wie van Laar annimmt, vorkommen, wird offenbar die ermittelte Lösungswärme von der thermodynamischen um den Betrag des Einflusses der stattfindenden Konzentrationsänderungen abweichen. Die Auflösung muss nämlich unter gleichzeitiger Vermehrung des Volums der Lösung durch Zusatz des Lösungsmittels in solcher Weise stattfinden, dass die Konzentration konstant bleibt, ebenso wie bei der reversiblen Verdampfung einer Flüssigkeit das Volum des Dampfes stetig zunehmen muss.

Durch diese Betrachtungen ist, wie es mir scheint, die Unrichtigkeit der von van Laar versuchten Verbesserung der van't Hoffschen Gleichung in Klarheit gesetzt. Die Sache ist jedoch von solcher Bedeutung, sowohl von allgemeinen Gesichtspunkten, wie von denjenigen

[1]) Diese Zeitschr. 17, 547. [2]) Diese Zeitschr. 17, 299.

dieser Abhandlung, dass es angemessen erscheint, eine direkte Ableitung der van't Hoffschen Gleichung mittels eines Kreisprozesses anzuführen, um so mehr da van't Hoff selbst nach der Angabe von van Laar[1]) die Richtigkeit der von letzterem vorgeschlagenen Verbesserung anerkannt hat.

2. Ableitung der Beziehung zwischen der Lösungswärme und der Löslichkeitsänderung mit der Temperatur bei dissociierten Substanzen.

Um diese Beziehung abzuleiten, denken wir einen Kreisprozess mittels einer osmotischen Maschine ausgeführt. Die Maschine bestehe in ihrem anfänglichen Zustande aus einem mit einem semipermeablen Kolben versehenen Cylinder, an dessen Boden unterhalb des Kolbens ein Mol der festen Substanz sich befindet, und oberhalb welches diejenige Menge des reinen Lösungsmittels steht, worin die feste Substanz löslich ist. Die feste Substanz sei mit einer unendlich kleinen Menge der gesättigten Lösung benetzt, und der osmotische Druck auf den Kolben sei mit einem entsprechenden Gewicht gerade kompensiert. Die Maschine sei in einem sehr grossen Wärmereservoir bei T^0 gestellt. Dann führe man den folgenden aus fünf Teilen bestehenden Kreisprozess aus.

I. Teil. Durch eine unendlich kleine Verminderung des Gewichtes auf dem Kolben lasse man denselben in die Höhe steigen, bis die feste Substanz gelöst ist. Die Konzentration der entstandenen gesättigten Lösung sei s.

II. Teil. Man befestige den Kolben und führe die Maschine in ein sehr grosses Wärmereservoir bei $T + dT^0$ über.

III. Teil. Man lasse den Kolben los, nachdem er mit einem dem osmotischen Druck gleichem Gewicht belastet ist, vermehre das Gewicht darauf um einen unendlich kleinen Betrag und lasse den Kolben sinken, bis die Konzentration der Lösung von s bis auf diejenige der bei $T + dT$ gesättigten Lösung, nämlich $s + ds$, gestiegen ist.

IV. Teil. Nun lasse man den Kolben noch weiter sinken, bis das Mol der Substanz aus der Lösung ausgeschieden ist.

V. Teil. Und endlich führe man die Maschine in ein Wärmereservoir bei T^0 über.

Damit ist der Kreisprozess reversibel durchgeführt und der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt. Der zweite Hauptsatz liefert nun die Beziehung, welche zwischen der auf das System geleisteten

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 547.

Arbeit dA und der zwischen den zwei Temperaturen übergehenden Wärmemenge Q bestehen muss. Sie lautet nämlich:

$$dA = Q\frac{dT}{T}. \tag{6}$$

Wir wollen also zunächst die in dem beschriebenen Kreisprozess geleistete Arbeit ermitteln. Die Arbeitsleistung besteht in jedem Teile aus einer bei konstantem Druck stattfindenden Volumänderung und ist somit dem Produkt dieser zwei Grössen gleich. Nach dem Avogadro-van't Hoffschen Prinzip ist nun der osmotische Druck gleich nRT, wo n die Molanzahl in der Volumeinheit ist. Es sei, wie oben, die Konzentration der gesättigten Lösung bei T^0 gleich s und bei $T+dT^0$ gleich $s+ds$, und weiter sei die Anzahl Mole, in welche ein Mol der festen Substanz in der gesättigten Lösung bei T^0 gespalten ist, gleich i, und die Anzahl bei $T+dT^0$ gleich $i+di$. Dann gelten bei den einzelnen Teilen des Prozesses folgende Werte der Volumänderung Δv, des Druckes P und der Arbeitsleistung A:

I. Teil. $(\Delta v)_{\mathrm{I}} = \frac{1}{s}$; $P_{\mathrm{I}} = isRT$; $A_{\mathrm{I}} = -iRT$.

II. Teil. $(\Delta v)_{\mathrm{II}} = 0$; $A_{\mathrm{II}} = 0$.

III. Teil. $(\Delta v)_{\mathrm{III}} = -\left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s+ds}\right)$; $P_{\mathrm{III}} = isR\,(T+dT)$;

$$A_{\mathrm{III}} = iRTd\log s.$$

IV. Teil. $(\Delta v)_{\mathrm{IV}} = -\frac{1}{s+ds}$; $P_{\mathrm{IV}} = (i+di)(s+ds)R(T+dT)$.

$$A_{\mathrm{IV}} = iRT + iRdT + RTdi.$$

V. Teil. $(\Delta v)_{\mathrm{V}} = 0$; $A_{\mathrm{V}} = 0$.

Die Arbeitsleistung in dem ganzen Prozess ist somit:

$$dA = iR\,(Td\log is + dT).$$

Andererseits ist die bei der Temperatur T aufgenommene Wärmemenge Q offenbar gleich der Summe der Lösungswärme L in gewöhnlichem Sinne (also ohne Arbeitsleistung) und die äussere Arbeitsleistung[1]); das heisst:

$$Q = L + iRT.$$

Substituiert man diese Werte von dA und Q in Gleichung (6) dem Ausdruck des zweiten Hauptsatzes, so erhält man:

---

[1]) Die in dem fünften Teile des Prozesses bei T^0 abgegebene Wärmemenge ist eine differentiale Grösse und verschwindet gegen dieser endlichen Wärmemenge.

$$\frac{L}{RT^2} = \frac{i\,d\log is}{dT},$$

d. h. die ursprüngliche van't Hoffsche Gleichung. Es sei noch besonders darauf hingewiesen, dass bei diesem Kreisprozess keine Gelegenheit für die Einführung der van Laarschen Korrektion sich bietet.

Diese Gleichung gilt offenbar unabhängig von jedem Verdünnungsgesetz und von der Anzahl der Ionen, in welche der Elektrolyt sich dissociiert.

Wenn der Elektrolyt sich in n Ionen bis zu dem Grad α spaltet, so ist: $i = 1 + (n - 1)\,\alpha,$

woraus folgt:

$$\frac{L}{RT^2} = [1 + (n-1)\,\alpha]\,\frac{d\log s}{dT} + (n-1)\,\frac{d\alpha}{dT}.$$

Folgt nun der Elektrolyt dem Verdünnungsgesetz:

$$K = \frac{(\alpha s)^\nu}{(1-\alpha)s},$$

worin ν beliebig sei, so findet man durch Differentiation:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\alpha(1-\alpha)}{\nu - (\nu-1)\,\alpha}\,\frac{d\log K}{dT} - \frac{(\nu-1)\,\alpha(1-\alpha)}{\nu-(\nu-1)\,\alpha}\,\frac{d\log s}{dT}.$$

Durch Substitution dieses Wertes in Gleichung (6) erhält man:

$$\frac{L}{RT^2} = \frac{\nu + (n-\nu)\,\alpha}{\nu-(\nu-1)\,\alpha}\cdot\frac{d\log s}{dT} + \frac{(n-1)\,\alpha(1-\alpha)}{\nu-(\nu-1)\,\alpha}\,\frac{d\log K}{dT} \quad (7)$$

Diese Gleichung ist ganz streng und allgemein; dabei ist nur vorausgesetzt, dass der Elektrolyt irgend einem exponentiellen Verdünnungsgesetz der angenommenen Form gehorcht.

Bei den zwei Grenzfällen, wo $\alpha = 1$ und $\alpha = 0$, vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\frac{L}{RT^2} = \frac{n\,d\log s}{dT}, \text{ resp. } \frac{L}{RT^2} = \frac{d\log s}{dT},$$

wie die Theorie verlangt. Im allgemeinen ist aber bei der Berechnung der Lösungswärme offenbar die Kenntniss nicht nur der Temperaturänderung der Löslichkeit, sondern auch derjenigen der Dissociationskonstante erforderlich. Die letztere Änderung hat sich jedoch bei den meisten Elektrolyten als klein erwiesen, so dass man gewöhnlich für praktische Zwecke das letzte Glied ohne grossen Fehler vernachlässigen kann, eine Vereinfachung, die besonders bei sehr schwach und bei sehr stark dissociierten Elektrolyten zulässig ist, denn der Koëffizient von $d\log K : dT$ verschwindet, wenn sich α Null oder Eins nähert.

Betrachten wir nun zwei spezielle Fälle: erstens, wo der Elektrolyt zweiionig ist und dem theoretischen (Ostwaldschen) Verdünnungsgesetz gehorcht, wo er z. B. eine schwache Säure oder Basis ist; und zweitens, wo der Elektrolyt zweiionig ist und dem empirischen van't Hoffschen Verdünnungsgesetz folgt, wo er, z. B. ein Salz ist. In beiden Fällen ist $n = 2$; in dem ersten Fall ist $\nu = 2$, und in dem zweiten ist $\nu = \frac{3}{2}$. Durch Substitution dieser Werte in Gleichung (7) und Vernachlässigung des letzten Gliedes erhält man:

$$\frac{L}{RT^2} = \frac{2}{2-\alpha}\frac{d\log s}{dT}, \text{ wenn } \nu = 2, \tag{8}$$

$$\text{und } \frac{L}{RT^2} = \frac{3+\alpha}{3-\alpha}\frac{d\log s}{dT}, \text{ wenn } \nu = \frac{3}{2}. \tag{9}$$

Die erste Formel ist identisch mit der von van Laar erhaltenen; die zweite ist dagegen von der seinigen, welche lautet:

$$\frac{L}{RT^2} = \frac{3}{3-\alpha}\frac{d\log s}{dT}, \tag{10}$$

wesentlich verschieden.

3. Vergleich der berechneten und gefundenen Lösungswärmen.

In der folgenden Tabelle sind nun die Resultate der Berechnung der Lösungswärmen nach den drei obenstehenden Formeln (8), (9) und (10) neben den experimentell gefundenen Werten für die vier in van Laars Abhandlung in Betracht gezogenen Substanzen zusammengestellt. Nur die Werte in der vorletzten Spalte sind von mir berechnet[1]); die übrigen sind diejenigen von van Laar.

	Nach Ostwalds Verdünnungsgesetz nach (8) berechnet	Nach van't Hoffs Verdünnungsgesetz		Experimentell gefunden
		nach (10) von van Laar berechnet	nach (9) von Noyes berechnet	
Silberacetat	4369	3688	4562	4613
Silberpropionat	3789	3148	3928	3980
Silberisobutyrat	2715	2289	2836	2860
o-Nitrobenzoësäure	7167	6766	7449	7083

[1]) Diese Werte sind aus denen von van Laar in der vorstehenden Spalte durch Multiplikation mit $\frac{3+\alpha}{3}$ erhalten worden. Die benutzten Werte von α sind die aus der Leitfähigkeit abgeleiteten, von van Laar angeführten, nämlich für Silberacetat 0·713, für Silberpropionat 0·744, für Silberisobutyrat 0·718, für *o*-Nitrobenzoësäure 0·303.

Aus der Thatsache nun, dass die Werte in der ersten Spalte von Zahlen, welche mit Benutzung des Ostwaldschen Gesetzes erhalten wurden, viel näher an den experimentell gefundenen Werte liegen als diejenigen der zweiten Spalte, welche mittels des van't Hoffschen Verdünnungsgesetzes und der von van Laar „verbesserten" van't Hoffschen Gleichung berechnet wurden, schloss van Laar, dass die Salze in der Wirklichkeit dem Ostwaldschen Gesetze folgen und nicht dem van't Hoffschen, wie aus der Leitfähigkeit zu schliessen wäre; mit anderen Worten, die Leitfähigkeit gebe falsche Dissociationswerte. Eine weitere Unterstützung dieser letzteren Annahme findet er in der Thatsache, dass bei den drei untersuchten Salzen selbst die mit Hilfe des Ostwaldschen Gesetzes berechneten Werte von den experimentellen um mehrere Prozente abweichen.

Allein ich habe oben, wie ich glaube, bewiesen, dass die van Laarsche Gleichung, wobei das van't Hoffsche Verdünnungsgesetz angenommen wurde, fehlerhaft ist, und dass der richtige Ausdruck die Gleichung (9) ist. Will man zwischen den zwei Verdünnungsgesetzen urteilen, so muss man daher die Werte der ersten und dritten Spalte mit denjenigen der vierten vergleichen. Dieser Vergleich zeigt nun gerade die umgekehrten Verhältnisse: bei den drei Salzen stimmen die aus dem van't Hoffschen Gesetz berechneten Werte fast vollkommen (innerhalb 0·8 bis 1·3 %) mit den thatsächlichen überein, während diejenigen aus dem Ostwaldschen um etwa 5 % davon abweichen. Übrigens ist es sehr bemerkenswert, dass die Nitrobenzoësäure, welche bekanntlich wie alle schwachen Säuren dem Ostwaldschen Gesetz folgt, eine Lösungswärme besitzt, welche mit der Annahme der Gültigkeit dieses Gesetzes im Einklang steht — welche aber mit dem van't Hoffschen Gesetz nicht vereinbar ist. Die Resultate sind somit in bester Übereinstimmung mit den üblichen auf der Leitfähigkeit gegründeten Annahmen bezüglich der Dissociation der betreffenden Substanzen; und ist nicht nur das Argument von van Laar widerlegt, sondern gleichzeitig ist ein neuer Beweis der Gültigkeit des van't Hoffschen Verdünnungsgesetzes bei den Salzen und der Zuverlässigkeit der aus der Leitfähigkeit ermittelten Dissociationswerte geliefert.

4. Elektrische Leitfähigkeit und Inversionsgeschwindigkeit in Alkohol-Wassergemischen.

Einen weiteren Beweis seiner Ansicht sieht van Laar in der Thatsache, dass die Zuckerinversionsgeschwindigkeit durch Salzsäure in Alko-

hol-Wassergemischen nach den Versuchen von Kablukow und Zacconi wesentlich verschieden ist von derjenigen in reinem Wasser, obwohl nach Cohen[1]) der Dissociationsgrad der Säure, nach der Leitfähigkeit beurteilt, in den zwei Lösungsmitteln gleich ist. Auch Cohen[2]) betrachtet diese Thatsache als zu dem Schluss führend, „dass in Lösungen in Alkohol-Wassergemischen die elektrische Leitfähigkeit kein ganz richtiges Mass für den Dissociationsgrad ist".

Es kommt mir als sehr merkwürdig vor, dass dieser Schluss von zwei verschiedenen Forschern gezogen worden ist, denn er scheint mir einleuchtend unberechtigt. Selbst wenn die Wasserstoffionenkonzentrationen gleich sind, ist es durchaus nicht zu erwarten, dass die Inversionsgeschwindigkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln gleich sein würde. Denn abgesehen davon, dass die katalysierende Wirksamkeit der Wasserstoffionen nicht konstant zu sein braucht, ist es klar, dass die Konzentration einer der reagierenden Substanzen, des Wassers, eine Änderung erfährt, und es wäre allerdings merkwürdig, wenn diese Änderung keinen Einfluss auf die Inversionsgeschwindigkeit hätte. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Ionen des Wassers eine entscheidende Rolle bei der Hydrolyse des Zuckers spielen, und in der That ist von Löwenherz[3]) gezeigt worden, dass die Dissociation des Wassers durch den Zusatz von Alkohol beträchtlich herabgedrückt wird. Den Inversionsergebnissen eine solche Bedeutung zuzuschreiben, wie van Laar und Cohen es wollen, ist daher ganz unstatthaft.

5. van Laars „Erklärungsversuch der Abweichungen vom Ostwaldschen Gesetze".

Es ist wohl überflüssig, die Hypothese von van Laar über die Ursache der Unrichtigkeit der aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Dissociationswerte zu erörtern, da nach dem oben Gesagten kein Grund zur Bezweifelung ihrer Richtigkeit dieser Werte vorliegt. Es möge jedoch eine Bemerkung darüber nicht ohne Interesse sein. Wenn ich seine Hypothese richtig verstehe, liegt das Wesen derselben darin, dass die Joulesche Wärme, welche bei der Messung der Leitfähigkeit von dem Strom fortwährend erzeugt wird, eine bedeutende, um die Ionen lokalisierte Temperaturerhöhung hervorbringt, wodurch die Dissociationsverhältnisse zeitlich geändert werden. Gegen diese Hypothese besteht aber folgender fataler Einwand: wenn die Dissociation und Leitfähigkeit durch die von dem Strom erzeugte Wärme beeinflusst werden, dann

[1]) Diese Ztschr. 25, 41. [2]) Diese Ztschr. 25, 44. [3]) Diese Ztschr. 20, 294 (1896).

müssen die beobachteten Werte derselben von der Stromstärke abhängig sein, was bekanntlich nicht der Fall ist[1]).

6. Vorhandene Dissociationsbestimmungen nach unabhängigen Methoden.

Auf die früher veröffentlichten Versuche, welche sich auf die Zuverlässigkeit der Leitfähigkeitsmethode zur Bestimmung der Dissociation beziehen, nimmt van Laar in seiner Abhandlung keine Rücksicht[2]). Es sind jedoch gewisse Untersuchungen ausgeführt worden, deren Zweck eben die Beantwortung dieser Frage war.

Zunächst mögen die neueren Arbeiten von Jones[3]), Loomis[4]), Abegg[5]) und Raoult[6]) über die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch gewisse Salze in Betracht gezogen werden; denn die älteren Versuche auf diesem Gebiete sind zu unserem Zweck nicht genügend genau[7]). Am sorgfältigsten untersucht sind die zwei Salze Kaliumchlorid und Natriumchlorid; denn die Gefrierpunktserniedrigungen von diesen sind von allen vier erwähnten Forschern bestimmt worden. Um nun den Grad der Übereinstimmung der erhaltenen Werte untereinander einerseits und mit den Resultaten der Leitfähigkeitsmethode andererseits zu zeigen, habe ich in der folgenden Tabelle die daraus berechneten Dissociationswerte für die Konzentrationen von 0·01 bis 0·1-norm. zusammengestellt. Bei der Berechnung aus den Gefrierpunktserniedrigungen ist 1·85° als Erniedrigungskonstante des Wassers angenommen worden[8]). Die Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch[9]) haben zur Berechnung

---

[1]) In van Laars Gleichung (9), Seite 89 seiner Abhandlung, ist die Grösse C' eine Funktion der Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden (somit auch der Stromstärke). Die Dissociationskonstante K'' in Gleichung (10) müsste deshalb auch eine Funktion der Stromstärke sein, was der Erfahrung widerspricht.

[2]) Vielleicht wurde seine Abhandlung, wie eine andere von ihm erwähnte in Wald- und Bergeinsamkeit geschrieben, wo wissenschaftliche Bücher und Menschen fehlten.

[3]) Diese Zeitschr. **11**, 110. 529; **12**, 623.

[4]) Wied. Ann. **51**, 500; **57**, 495.

[5]) Diese Zeitschr. **20**, 207.

[6]) Compt. rend. **124**, 885; **125**, 751.

[7]) Ich erwähne dieses, denn von Cohen wird darauf aufmerksam gemacht, dass bei Arrhenius' Versuchen ein beträchtlicher Unterschied zwischen den Resultaten der Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmethode besteht. Man darf darauf doch kein Gewicht legen, denn die früheren Versuche vor der Ausarbeitung der Beckmannschen Methode sind unzweifelhaft sehr ungenau.

[8]) Vergl. Abegg, Wied. Ann. **64**, 499.

[9]) Wied. Ann. **26**, 161.

der Dissociationswerte nach dieser Methode gedient. In der Tabelle unter der Rubrik „Mittelwert" ist der Mittelwert der Dissociationswerte aus den vier einzelnen Gefrierpunktsbestimmungen angeführt.

Dissociationswerte.

Normale Konzentration	Kaliumchlorid						Natriumchlorid					
	Jones	*Loomis*	*Abegg*	*Raoult*	Mittelwert	*Kohlrausch*	*Jones*	*Loomis*	*Abegg*	*Raoult*	Mittelwert	*Kohlrausch*
0·01	95	95	96	—	95·3	94·4	95	99	105	—	99·7	93·7
0·03	92	90	90	91	90·8	91·1	92	93	92	97	93·5	89·6
0·05	90	89	88	88	88·8	89·1	90	91	92	93	91·5	87·3
0·10	87	86	—	85	86·0	86·2	88	88	88	89	88·2	84·2

Man ersieht, dass bei dem Kaliumchlorid die vier einzelnen Werte nach der Gefrierpunktsmethode gut mit einander übereinstimmen, und dass die Mittelwerte derselben fast identisch sind mit den Dissociationswerten, welche aus Kohlrauschs Leitfähigkeitsmessungen berechnet worden sind. Bei dem Natriumchlorid aber ist die Übereinstimmung zwischen den Gefrierpunktsmethodenwerten der einzelnen Beobachter nicht so vollständig, und ihre Mittelwerte liegen etwa vier Prozent höher als diejenige, worauf die Leitfähigkeit führt. Ob dieses letzte Ergebnis von einem konstanten Fehler in den Gefrierpunktsbestimmungen oder von einer theoretischen Ungenauigkeit in einer der zwei Methoden herrührt, lässt sich natürlich noch nicht sagen. Anbetracht dieser Thatsache muss man allerdings zugeben, dass diese Gefrierpunktsmessungen nichts Entscheidendes zur Beantwortung der Frage nach der Zuverlässigkeit der Leitfähigkeitsmethode beitragen. Immerhin ist eine nicht geringe Bedeutung der nahen Übereinstimmung bei dem Kaliumchlorid, dem am besten untersuchten Salze, zuzuschreiben.

Aber auf einer anderen Weise ist entscheidendere Evidenz der Zuverlässigkeit der Leitfähigkeitsmethode gebracht worden. Aus der Erscheinung der Löslichkeitsbeeinflussung ist es nämlich möglich, Dissociationswerte zu ermitteln, und Versuche von Abbot und mir[1]) haben gezeigt, dass die so erhaltenen Werte bei gewissen Thalliumsalzen mit denen aus der Leitfähigkeit im Einklang sind. Der Einzelheiten wegen sei auf die Original-Abhandlung hingewiesen; doch mögen die endgiltigen Resultate hier wiedergegeben sein. Die zwei ersten Spalten von Zahlen in der folgenden Tabelle geben die Dissociationwerte an, welche aus unabhängigen Löslichkeitsversuchen mit zwei verschiedenen Salzpaaren

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 136.

berechnet wurden. Die letzte Spalte enthält die entsprechenden Dissociationswerte, die aus der Leitfähigkeit abgeleitet waren. Sämtliche Werte beziehen sich auf die gesättigten Lösungen, welche zwischen 0.022 und 0.028 normal waren.

Dissociationswerte.

Salz	Aus erster Reihe Löslichkeitsversuche	Aus zweiter Reihe Löslichkeitsversuche	Aus der Leitfähigkeit
$TlCl$	86·5	86·5	86·6
$TlSCN$	86·7	86·6	85·6
$TlBrO_3$	89·9	91·1	89·0

Somit führen diese ganz verschiedenen Methoden — Gefrierpunktserniedrigung und Löslichkeitsbeeinflussung — auf nahezu gleiche Dissociationswerte. Dass die elektrische Leitfähigkeit bei zweiionigen Salzen in mässig verdünnten Lösungen wesentlich richtige Dissociationswerte liefert, ist daher wahrscheinlich. Jedenfalls müssen viel gewichtigere Gründe als die von van Laar hervorgehobenen entdeckt werden, ehe man an ihre Richtigkeit ernstlich zu zweifeln braucht.

Boston, Massachusetts Institute of Technology, April 1898.

Versuche über die Löslichkeit der Carvoxime.

Von

Heinrich Goldschmidt und **Hermon C. Cooper.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die drei Modifikationen des Carvoxims, $C_{10}H_{14}:NOH$, die rechts- und linksdrehende, sowie die inaktive, bieten ein recht geeignetes Material, um die Löslichkeitsverhältnisse optisch isomerer Körper zu studieren. Sie lassen sich verhältnismässig leicht rein darstellen und sind Nichtelektrolyten oder können wenigstens mit vollem Recht wie solche behandelt werden, denn der äusserst schwach sauere Charakter dieser Oxime zeigt, dass die elektrolytische Dissociation in diesem Fall minim sein muss. Nichtelektrolyten bieten bekanntlich bei derartigen Untersuchungen den Vorteil, dass bei Löslichkeitsbestimmungen von Gemengen verschiedener Modifikationen die Löslichkeitsbeeinflussung durch Anwesenheit von gleichionigen Elektrolyten wegfällt.

1. Die Löslichkeit von r- und von l-Carvoxim in r-Limonen.

Vor einigen Jahren hat Prof. J. H. van't Hoff zu dem einen von uns die Vermutung geäussert, dass die rechts- und die linksdrehende Modifikation einer aktiven Verbindung, die im allgemeinen gleiche Löslichkeit zeigen müssen, in einem optisch aktiven Lösungsmittel ungleich löslich sein könnten. Diese Frage ist inzwischen von Tolloczko[1]) in einer „Beitrag zur Frage der Mitwirkung der chemischen Affinität bei dem Auflösungsvorgange" betitelten Arbeit behandelt werden. Tolloczko verteilte die racemische Verbindung zwischen zwei in einander wenig lösliche Lösungsmittel, von denen das eine optisch aktiv war, und prüfte sodann, ob die aus den beiden Lösungsmitteln zurückgewonnene Substanz nun Aktivität zeigte. So wurde Traubensäure zwischen Wasser und Amylalkohol verteilt, Mandelsäure zwischen einer konzentrierten wässerigen Lösung von Lävulose und Äther. In beiden Fällen konnte eine Aktivität der zurückgewonnenen Säuren nicht mit Sicherheit nach-

[1]) Diese Zeitschr. **20**, 412.

gewiesen werden. Dies deutet auf gleiche Löslichkeit der beiden aktiven Komponenten in aktiven Lösungsmitteln.

Wir haben nach eingeholter Einwilligung des Herrn Prof. van't Hoff dieselbe Frage durch direkte Löslichkeitsbestimmungen zu entscheiden gesucht. Das von uns angewandte Rechtscarvoxim war aus *r*-Carvon und Hydroxylamin bereitet, wobei die von Wallach[1]) gegebene Vorschrift benutzt wurde. Die Reinigung erfolgte durch Umkrystallisieren aus heissem Methylalkohol. Der Schmelzpunkt lag bei 72°.

Das Linkscarvoxim suchten wir zuerst aus *r*-Limonen über das Nitrosochlorid darzustellen. Indessen war es schwierig, auf diesem Wege grössere Mengen des gewünschten Präparates zu erhalten. Auf den freundlichen Rat des Herrn Wallach stellten wir aus Oleum menthae crispae durch Fraktionierung *l*-Carvon dar, das durch Überführung in die Schwefelwasserstoffverbindung gereinigt wurde. Daraus konnten durch Hydroxylamin mit Leichtigkeit grössere Mengen von *l*-Carvoxim gewonnen werden. Das umkrystallisierte Produkt schmolz gleichfalls bei 72°.

Zur Prüfung der Reinheit der beiden Carvoxime wurde ihr Drehungsvermögen bestimmt. Dies geschah zunächst in einer Lösung von 96%igem Alkohol.

r-Carvoxim: 2·0521 g in 18·8343 g Alkohol, $d = 0{\cdot}8355$, $l = 2$ dm, $t = 19°$, $\alpha = 7{\cdot}21°$. $[\alpha]_D = 43{\cdot}9$.

l-Carvoxim: 1·9799 g in 18·8826 g Alkohol, $d = 0{\cdot}8345$, $l = 2$ dm, $t = 19°$, $\alpha = 6{\cdot}9°$. $[\alpha]_D = 43{\cdot}5$.

Diese Werte stimmen zwar untereinander überein, sind aber höher, als die von Wallach[2]) und von Goldschmidt und Freund[3]) bei Anwendung von absolutem Alkohol als Lösungsmittel gefundenen. Darum wurden nochmals Bestimmungen in absolut-alkoholischer Lösung vorgenommen.

r-Carvoxim: 2·0492 g in 18·2602 g Alkohol, $d = 0{\cdot}8124$, $l = 2$ dm, $t = 15°$, $\alpha = 6{\cdot}71°$. $[\alpha]_D = 40{\cdot}9$.

l-Carvoxim: 1·996 g in 18·2308 g Alkohol, $d = 0{\cdot}8091$, $l = 2$ dm $t = 14{\cdot}5°$: $d = -6{\cdot}53°$. $[\alpha]_D = -40{\cdot}9$.

Auch diese Werte sind etwas höher, als die früher gefundenen, da sie aber für die beiden Modifikationen gleich gross sind, so ist die

---

[1]) Ann. **275**, 118.
[2]) Ann. **246**, 227.
[3]) Diese Zeitschr. **14**, 398.

Reinheit der aus so verschiedenem Ausgangsmaterial bereiteten Präparate erwiesen. Jedenfalls geht aus den optischen Bestimmungen hervor, dass das Drehungsvermögen der Carvoxime von dem Wassergehalt des Alkohols abhängt. Mit steigendem Wassergehalt steigt das Drehungsvermögen.

Das bei den Löslichkeitsversuchen als Lösungsmittel dienende *r*-Limonen war aus Pomeranzenschalenöl durch Fraktionierung gewonnen. Die Gesamtmenge des Öls destillierte zwischen 170° und 180°. Daraus liess sich durch mehrfaches Fraktionieren eine bei 175° siedende Hauptfraktion erhalten. Da Wallach und Conrady[1]) das Drehungsvermögen des Limonens in Chloroformlösung bestimmt haben, so wurde in gleicher Weise verfahren.

1. 3·0629 g in 16·8396 g Chloroform, $d = 1{\cdot}327$, $l = 1$ dm, $t = 18°$, $\alpha = 23{\cdot}7°$. $[\alpha]_D = 116{\cdot}1$.
2. 5·0108 g in 29·1296 g Chloroform, $d = 1{\cdot}326$, $l = 2$ dm, $t = 18°$, $\alpha = 46{\cdot}5°$. $[\alpha]_D = 116{\cdot}3$.

Dieser Wert ist etwas höher, als der von Wallach gefundene, 106·8°. Indessen ist es fraglich, ob darum das von uns benutzte Öl weniger rein war, da Wallach selbst bemerkt, dass man ein durch Fraktionierung aus ätherischen Ölen gewonnenes Terpen nie mit Sicherheit als chemisch rein betrachten dürfe. Da wir alle Löslichkeitsbestimmungen mit demselben Präparat ausführten, war es für uns auch ziemlich gleichgiltig, ob wir es mit einer völlig einheitlichen Substanz zu thun hatten oder nicht.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass genau gewogene Mengen von Carvoxim und von Limonen in kleine, ungefähr 8—9 cm lange Röhrchen eingeschmolzen wurden, worauf die Temperatur aufgesucht wurde, bei der das Carvoxim vollständig in Lösung gegangen war. Die Röhrchen wurden an einer Scheibe befestigt, die in ein mit Wasser gefülltes grosses Becherglas eintauchte und durch eine Turbine gedreht werden konnte. So konnten der feste Körper und die Flüssigkeit gut durcheinander geschüttelt werden. Die Temperatur wurde an einem in $^1/_5°$ geteilten Thermometer abgelesen. Durch mehrfaches Aufsuchen der Temperaturen, bei denen die letzte Spur Carvoxim verschwand, und bei denen die ersten Kryställchen sich wieder auszuscheiden begannen, konnten die Lösungstemperaturen mit ziemlicher Sicherheit gefunden werden. In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse enthalten.

[1]) Ann. **252**, 145.

g Carvoxim	g Limonen	Gewichtsteile Carvoxim auf 100 Gewichtsteile Limonen	Lösungstemperatur
Löslichkeit von *r*-Carvoxim in *r*-Limonen.			
0·5836	0·9213	63·3	30·3°
0·5923	0·5743	103·1	39·3
0·5612	0·2810	199·7	49·4
0·8100	0·2337	346·6	55·9
0·9772	0·1745	560·0	58·8
1·5005	0·1190	1269·3	63·2
Löslichkeit von *l*-Carvoxim in *r*-Limonen.			
0·5308	1·1850	44·6	24·6°
0·5470	0·9234	59·2	30·0
0·4212	0·4038	104·3	38·4
0·5534	0·4230	130·8	43·1
0·5610	0·2824	198·7	48·0
0·6290	0·1935	325·1	55·1

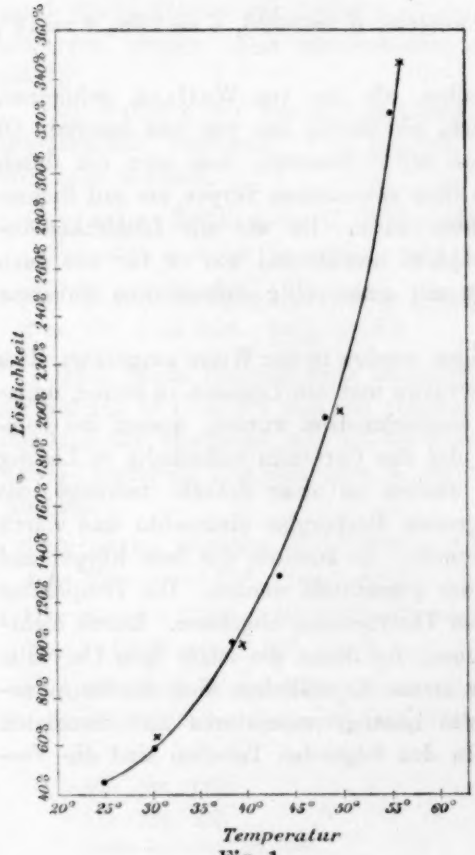


Fig. 1.

Man kann schon aus den annähernd gleichen Prozentgehalten entsprechenden Lösungstemperaturen in den beiden Tabellen sehen, dass die Löslichkeitskurven der beiden aktiven Carvoxime sehr ähnlich verlaufen. Das Zusammenfallen der beiden Kurven tritt in der graphischen Darstellung (Fig. 1) deutlich hervor. Die Sternchen bedeuten *r*-Carvoxims, die Punkte *l*-Carvoxim.

Sämtliche Löslichkeiten liegen deutlich auf einer Kurve, man hat also keine Ursache, eine Verschiedenheit der Löslichkeit der beiden Modifikationen in dem optisch aktiven Lösungsmittel anzunehmen. Wie auch schon Tolloczko (loc. cit.) hervorhebt, spricht ein derartiges Resultat gegen die

Existenz starrer Verbindungen von Lösungsmittel und gelöster Substanz[1]).

2. Über die Löslichkeiten von aktivem und inaktivem Carvoxim in festem und in flüssigem Zustand.

Die Versuche, die hier mitgeteilt werden, haben wir zu dem Zweck angestellt, um zu sehen, ob nicht vielleicht das inaktive Carvoxim im geschmolzenen Zustand von dem geschmolzenen aktiven Carvoxim Unterschiede in der Löslichkeit zeige. Bekanntlich hat Ladenburg die Ansicht ausgesprochen, dass es flüssige racemische Verbindungen gebe, ohne freilich einen strikten Beweis hierfür erbracht zu haben. Wenn in dem speziellen Fall des inaktiven Carvoxims eine derartige Racemie im flüssigen Zustand vorlag, so hätte sich dies durch eine geringere Löslichkeit des geschmolzenen Körpers im Gegensatz zu der Löslichkeit des geschmolzenen aktiven erkennen lassen. Im Fall, dass im geschmolzenen inaktiven Carvoxim nur ein Gemenge der *r*- und der *l*-Modifikation vorliegt, müsste die Löslichkeit dieselbe sein, wie die der Einzelnmodifikationen.

Es bot Schwierigkeiten, ein passendes Lösungsmittel für Carvoxim zu finden. Während es in Wasser zu schwer löslich ist, nehmen die einheitlichen organischen Lösungsmittel namentlich bei höheren Temperaturen zu viel davon auf. Wir behalfen uns nach vielen vergeblichen Versuchen mit einer Mischung ungefähr gleicher Gewichtsteile Wasser und Alkohol. Diese hatte bei 17·5° ein spezifisches Gewicht von 0·9125, woraus sich ein Alkoholgehalt von 51·6% berechnet.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den Löslichkeitsbestimmungen mit Limonen. Beim Arbeiten mit der Alkohol-Wassermischung zeigte sich häufig die Eigentümlichkeit, dass der bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes in Lösung gegangene Körper sich beim Abkühlen der Röhren flüssig ausschied und auch bei niedrigeren Temperaturen längere Zeit nicht erstarrte. So war es möglich, die Lö-

[1]) Nach Abschluss unserer Arbeit erschien eine Mitteilung von Kipping und Pope (Proceed. Chem. Soc. 97—98, Nr. 193) über die Trennung von optischen Isomeren. Nach ihren Angaben soll es zwar nicht möglich sein, racemische Verbindungen durch Krystallisation aus aktiven Lösungsmitteln in die aktiven Komponenten zu spalten, wohl aber soll eine Trennung inaktiver Gemenge auf diesem Wege durchführbar sein. Die Lösung eines Gemenges der beiden Natrium-Ammoniumtartrate in einer wässerigen Dextroselösung scheidet unterhalb 27° in den meisten Fällen (nicht immer) zuerst Krystalle des Rechtssalzes aus. Hier werden genaue Bestimmungen der Löslichkeit der beiden aktiven Natrium-Ammoniumtartrate in Dextroselösung die Entscheidung bringen müssen.

sungstemperaturen für ein und dasselbe Verhältnis von Carvoxim und Lösungsmittel einmal für feste, dann wieder für geschmolzene Substanz zu ermitteln. Die Versuche wurden mit reinstem *r*-Carvoxim und mit *i*-Carvoxim angestellt, welch letzteres durch Zusammenkrystallisieren von gleichen Gewichtsteilen von *r*- und *l*-Carvoxim bereitet war. Noch sei bemerkt, dass der Schmelzpunkt sowohl des aktiven, wie des inaktiven Körpers durch die Alkohol-Wassermischung bedeutend herabgesetzt wurde. Offenbar löst sich Wasser und Alkohol in geschmolzenem Carvoxim auf.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate der Löslichkeitsversuche.

g Carvoxim	g Lösungsmittel	Normalität auf 100 Gewichtsteile Lösungsmittel	Lösungstemperatur	
			fest	flüssig
Löslichkeit von *r*-Carvoxim.				
0·0668	1·0868	0·0373	38·4°	13·9°
0·1232	1·0830	0·0689	45·8	31·9
0·2026	1·0218	0·1202	50·3	49·8
0·4040	1·0218	0·2396	—	79·6
0·4128	0·8130	0·3077	—	94·5
Löslichkeit von *i*-Carvoxim.				
0·0657	1·0980	0·0363	54·2°	—
0·1212	1·0161	0·0723	62·5	33·7°
0·2715	1·0129	0·1625	69·25	61·3
0·3755	1·0384	0·2192	—	76·6
0·4496	0·7768	0·3408	—	102·9

In Figur 2 ist die graphische Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse gegeben. Die Sternchen beziehen sich auf *r*-Carvoxim, die Kreise auf *i*-Carvoxim.

Kurve *I* ist durch die den Löslichkeiten des flüssigen *r*-Carvoxims entsprechender Punkte hindurchgelegt. Man sieht, wie genau sich die dem geschmolzenen *i*-Carvoxim zugehörigen Punkte derselben anschliessen. Damit ist unzweifelhaft bewiesen, dass das geschmolzene *i*-Carvoxim nur ein Gemenge, keine chemische Verbindung der beiden aktiven Modifikationen ist. In dem Fall des *i*-Carvoxims wenigstens ist die Racemie also nur an den festen Zustand gebunden, mit dem Flüssigwerden hört sie auf, zu bestehen.

Die Kurven II und III drücken die Abhängigkeit der Löslichkeit des festen *r*-, resp. des festen *i*-Carvoxims von der Temperatur aus. Die Schneidepunkte mit Kurve I sind die Schmelzpunkte der beiden Modifikationen unter den obwaltenden Verhältnissen. Der Zeichnung

nach läge der Schmelzpunkt des *r*-Carvoxims bei 51·7°, der des *i*-Carvoxims bei 70·5°. Die starke Herabdrückung der Schmelzpunkte von 72, resp. 93° ist offenbar, wie schon oben erwähnt, eine Folge der Anwesenheit von Wasser, dass sich in ziemlicher Menge in geschmolzenem Carvoxim lösen kann.

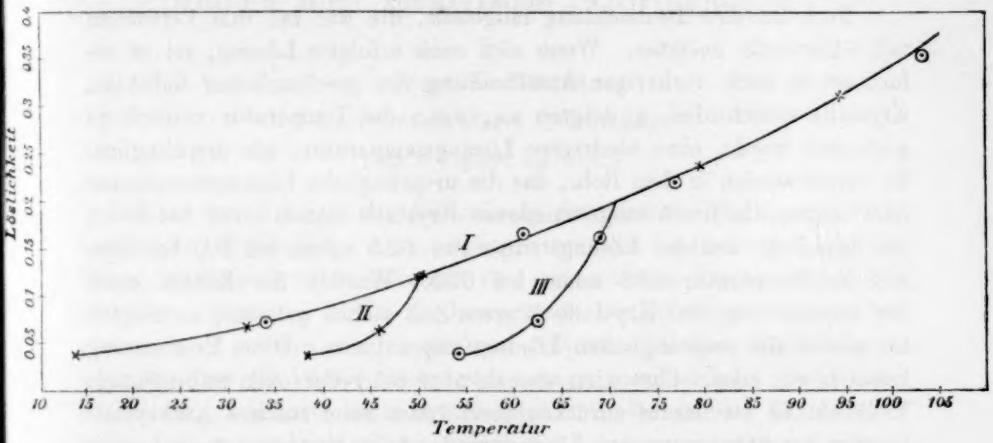


Fig. 2.

Zur Kontrollierung des Zusammenfallens der Löslichkeitskurven der geschmolzenen Carvoxime und der Schnittpunkte der Kurven I und II, sowie II und III wurden für die Löslichkeiten Gleichungen von der Form $x = a + bt + ct^2$ entwickelt. Für Kurve I wurden dabei die dem *r*-Carvoxim entsprechenden Löslichkeiten bei 31·9, 49·8 und 79·6 angewandt. So wurden folgende Gleichungen erhalten:

I. $x = 0{\cdot}01536 + 0{\cdot}000915\,t + 0{\cdot}0000239\,t^2$,

II. $x = 0{\cdot}9246 - 0{\cdot}04608\,t + 0{\cdot}000598\,t^2$,

III. $x = 1{\cdot}7994 - 0{\cdot}06452\,t + 0{\cdot}00059\,t^2$.

Zunächst seien die Löslichkeiten des flüssigen *i*-Carvoxims aus Gleichung I berechnet.

Löslichkeit des geschmolzenen *i*-Carvoxims.

Temperatur	Löslichkeit	
	aus I ber.	Gef.
33·7	0·0738	0·0723
61·3	0·1613	0·1625
76·6	0·2257	0·2192
102·9	0·3626	0·3508

Dies sich aus der Zeichnung ergebende Resultat, dass die Löslichkeitskurven des geschmolzenen *i*-Carvoxims mit der des geschmolzenen *r*-Carvoxims zusammenfällt, wird so neu bestätigt.

Der Schnittpunkt der Kurven I und II, also der Schmelzpunkt des *r*-Carvoxims ergiebt sich zu 50·6°, während die Zeichnung ungefähr denselben Wert ergiebt. Kurve I und III schneiden sich der Rechnung zufolge bei 71·6° gegen 70·5°, welcher Wert aus der Zeichnung hervorgeht.

Noch sei eine Beobachtung mitgeteilt, die wir bei den Versuchen mit *i*-Carvoxim machten. Wenn sich nach erfolgter Lösung, sei es sofort, sei es nach vorheriger Ausscheidung von geschmolzener Substanz, Krystalle ausschieden, so zeigten sie, wenn die Temperatur neuerdings gesteigert wurde, eine niedrigere Lösungstemperatur, als ursprünglich. So verschwanden in dem Rohr, das die ursprüngliche Lösungstemperatur 54·2° hatte, die frisch ausgeschiedenen Krystalle einmal schon bei 49·5°; bei dem Rohr von der Lösungstemperatur 62.5 schon bei 59, bei dem mit der Temperatur 69·3 schon bei 67·5. Wurden die Röhren nach der Ausscheidung der Krystalle längere Zeit stehen gelassen, so zeigten sie wieder die ursprünglichen Lösungstemperaturen. Diese Erscheinung konnten wir beim *i*-Carvoxim, niemals aber bei *r*-Carvoxim wahrnehmen. Vielleicht ist sie darauf zurückzuführen, dass beim raschen Auskrystallisieren des *i*-Carvoxims aus Lösungen oder beim Erstarren der Schmelze sich zunächst ein Gemenge der aktiven Modifikationen ausscheidet, das erst eine gewisse Zeit zur vollständigen Umwandlung in den racemischen Körper braucht.

Auf die naheliegenden Beziehungen zwischen den Löslichkeiten und den Lösungswärmen, Schmelzwärmen u. s. w. soll erst eingegangen werden, wenn einmal die zugehörigen kalorimetrischen Bestimmungen ausgeführt sind.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Studien über elektrische Schwingungen.

Von

Hugo Kauffmann.

Erste (vorläufige) Mitteilung.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Setzt man Dämpfe der Einwirkung elektrischer Schwingungen von bestimmter Wellenlänge aus, so kann man im Dunkeln je nach der Natur der angewandten Substanz drei verschiedene Erscheinungen beobachten. Entweder bleibt die herrschende Dunkelheit unverändert bestehen, oder werden die Dämpfe von gefärbten Funken durchschlagen, oder leuchten die Dämpfe mehr oder weniger prachtvoll in irgend einer Farbe auf. Ich hatte mich ursprünglich mit der zweiten Erscheinung näher befassen wollen; wie ich jedoch die Lumineszenzerregung auffand, bin ich von dieser Untersuchung abgekommen und habe mein Hauptaugenmerk nur noch auf die dritte Erscheinung geworfen. Dabei haben sich Gesichtspunkte ergeben, welche für die theoretische Chemie von vielversprechender Bedeutung sind, welche ich daher, soweit sie bis jetzt festgestellt sind, in folgendem mitteilen werde.

Die Versuchsanordnung.

1. Als erregende Schwingungen dienten Teslaströme, wie sie von einem Transformator nach Himstedt[1]) geliefert werden.

Von dem 20 cm lange Funken gebenden Induktorium *I* führen Zuleitungen zu der Funkenstrecke *F* und zu den äusseren Belegungen der zwei Batterien *B* von je drei Leydener Flaschen (Fig. 1). Die inneren Belegungen der Flaschen sind mit dem Teslatransformator *T* verbunden. Die Funkenstrecke *F* besteht aus zwei kleinen Zinnkugeln, zwischen welchen die Funken in Luft überspringen; sie funktionierte bis jetzt immer tadellos. Die Leydener Flaschen besitzen einen Durchmesser von 17 cm und Belegungen von 16 cm Höhe. Der Transformator *T* war nach den Angaben Himstedts hergestellt worden. Die primäre Spule enthält 10 Windungen eines 4 mm dicken Kupferdrahtes, welcher in einer

[1]) Wied. Ann. 52, 476.

Schraubenlinie von 1 cm Steighöhe in einen Holzcylinder von 5 cm Durchmesser eingelassen ist. Die sekundäre Spule setzt sich zusammen aus einer Hartgummiröhre von 5·4 cm Durchmesser und 6 mm Wandstärke und aus 195 Windungen eines 1 mm dicken Drahtes. Der ganze Transformator wurde in Maschinenöl versenkt.

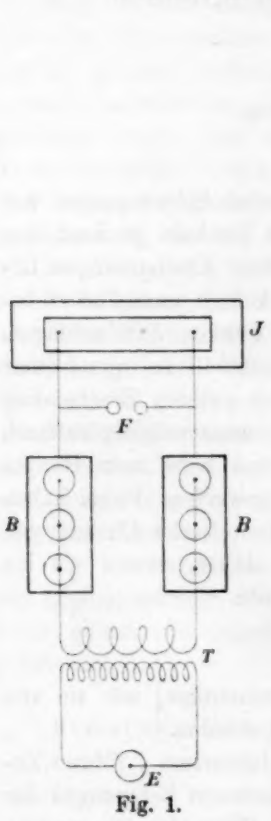


Fig. 1.

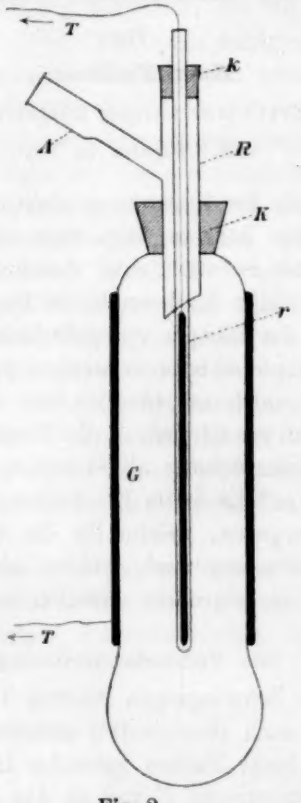


Fig. 2.

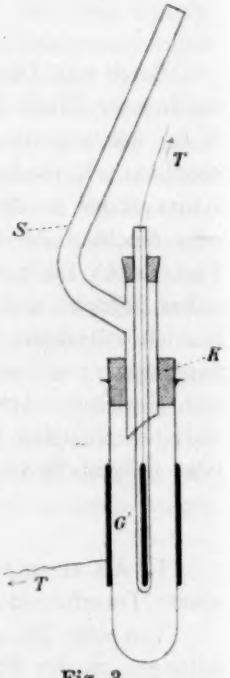


Fig. 3.

2. An die beiden Pole des Transformators waren die Zuleitungsdrähte zu dem Elektrisator[1]) (Ozonisator) *E* angelegt. Je nach der Schwerflüchtigkeit der Substanz oder nach dem Zweck des Versuches kamen zwei verschiedene Elektrisatoren zur Verwendung. Der grössere derselben ist durch Fig. 2, etwas verkürzt, wiedergegeben. Eine 4·8 cm weite und 53 cm lange Glasröhre *G* ist unten unter Erweiterung kugelförmig zugeschmolzen und oben mit einem kurzen Halse, in welchem

[1]) Die Bezeichnung „Elektrisator" ist entsprechend dem Vorschlage von Losanitsch und Jovitschitsch, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 135 gewählt worden.

ein Korkstopfen K sitzt, versehen. Der Stopfen K trägt senkrecht ein unten schräg abgeschnittenes Glasrohr R, an das seitwärts ein Ansatz A zur Aufnahme eines Rückflusskühlers, entweder eines Schlangen- oder eines Liebigschen Kühlers, angeschmolzen ist. Durch das Rohr R wird ein noch engeres, unten verschlossenes und zum Teile mit Quecksilber angefülltes Rohr r hindurchgeschoben und durch einen kleinen Stopfen k in R festgehalten. Das Quecksilber bildet die innere Belegung des Elektrisators; es steht durch einen eingesenkten Kupferdraht in direkter Verbindung mit dem einen Pol des Teslatransformators. Die äussere, 40 cm hohe Belegung ist auf die Röhre G aufgeklebt; sie bestand aus Zinnfolie und kann durch einen um sie geschlungenen Draht mit dem anderen Pol des Transformators verbunden werden. Auf der Vorderseite und Rückseite von G bleiben zwei Schlitze von je 1·2 cm Breite ausgespart, so dass sich das Innere der Röhre sehr leicht überschauen lässt. Es erweist sich als vorteilhaft, den Apparat längs der äusseren Belegung vollständig mit Asbestpapier zu bekleben.

Die zu untersuchende Substanz wird in die Röhre G eingegeben und mit einem Bunsenbrenner zum Sieden erhitzt. Die Wärmezufuhr muss so reguliert werden, dass stets der ganze Apparat mit Dampf erfüllt ist.

3. Der kleinere Elektrisator ist in Fig. 3 abgebildet. Während der grössere einer Substanzmenge von etwa 50 g bedarf, genügen bei dem kleineren schon einige wenige Gramme zur Untersuchung. Er lässt sich allerdings, wenn es sich um Versuche mit leichtflüchtigen Körpern handelt, nicht verwenden; in diesem Falle ist man genötigt, mit dem ersten Apparate zu arbeiten, von welchem er sich übrigens im Prinzipe nicht wesentlich unterscheidet. An Stelle der mit Zinnfolie belegten Röhre G tritt ein weites Reagensrohr G', das in der Mitte mit einem dünnen Kupferbleche von 5 cm Höhe umwickelt ist; aus dem Bleche ist eine rechteckige Öffnung von 4 cm Höhe und 1 cm Breite ausgeschnitten, durch welche man in das Innere der Röhre hineinblicken kann. Der die innere Belegung tragende Aufsatz zeigt beinahe keine Abweichung; nur ist anstatt des Ansatzes A ein schräg gestelltes Steigrohr S angeschmolzen. Bei hochsiedenden Substanzen thut man gut daran, die Röhre G' möglichst vollständig mit Asbestpapier zu bekleiden.

Die Versuche gelingen im allgemeinen mit dem kleinen Elektrisator ebenso leicht wie mit dem grossen; ich habe mich daher bei kostspieligen oder bei hochsiedenden Körpern immer des kleineren bedient.

Die Elektrisatoren müssen natürlich vor jedem Versuche sorgfältig

gereinigt und dabei die Korkstopfen K jedesmal durch frische ersetzt werden. In zweifelhaften Fällen wurden Kontrollversuche mit neu zusammengestellten Elektrisatoren gemacht.

Die Versuche.

4. Nur wenige Substanzen sind bis jetzt aufgefunden worden, deren Dämpfe bei solch kräftigen Schwingungen, wie ich sie verwendet habe, vollständig dunkel bleiben. Im allgemeinen wird das von den Dämpfen erfüllte Feld von hell- oder dunkelgrünen Funken, die von Glas zu Glas springen, durchschlagen. Nur in einzelnen seltenen Fällen zeigen die Funken keine grüne Färbung; sie haben dann eine eigentümliche, nicht näher erkennbare, fahle Farbe von vielleicht gelblichweisser Nuance. Funken, die im Elektrisator durch Luft springen, sind rot gefärbt.

Die Zahl der Funken ist nach der Natur der Substanz eine sehr wechselnde. Die Alkohole geben häufig sehr leicht viele hellgrüne Funken. Andere Körper dagegen, wie z. B. die Essigsäure, bleiben gewöhnlich völlig dunkel und werden erst bei grosser Steigerung der Spannung von dunkelgrünen Funken durchschlagen. Bei denjenigen Substanzen, welche die fahlen Funken zeigen, ist die Zahl ausserordentlich gering; eben dieses spärliche Aufleuchten der Röhre ist die Ursache, warum der Farbenton nicht bestimmt werden kann.

Viele Substanzen leuchten unter dem Einflusse der Schwingungen. Die von mir bis jetzt beobachteten Leuchtfarben spielen vom lichten bis zum dunkeln Blau mit mehr oder weniger rotstichiger Nuance. Das Licht breitet sich in prachtvollen Büscheln von der inneren Belegung nach der äusseren zu aus. Die Lichterregung erinnert an diejenige, welche sich an in Luft befindlichen Drähten, durch die Teslaströme fliessen, bemerkbar macht. Häufig ist mit dem Leuchten noch ein Durchschlagen von Funken verbunden; es gelingt jedoch beinahe immer, durch Verkürzung der Funkenstrecke die Funkenentladung hintenan zu halten und allein nur das Leuchten zur Ausbildung kommen zu lassen.

In denjenigen Fällen, bei welchen die Funkenentladungen den eigentümlichen, nicht beschreibbaren Farbenton besitzen, lässt sich bei recht sorgfältiger Beobachtung noch ein spärliches Aufflackern an einzelnen Punkten des Elektrisators wahrnehmen. Die Erscheinung ist eine ähnliche wie bei den blauleuchtenden Körpern, aber weitaus nicht so prachtvoll; der Farbenton ist der der Funken, kann also nicht angegeben werden. Einige aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe liefern derartige Erscheinungen.

Die von Funken durchschlagenen Dämpfe zersetzen sich rasch. In den lumineszierenden Dämpfen dagegen lässt sich eine chemische Veränderung zunächst nicht nachweisen. Ich gedenke hierauf noch später zurückzukommen.

5. Im Folgenden sind die einzelnen Versuche aufgezählt. Die Spannung ist geschätzt worden, erstens, aus dem Abstande der beiden Kugeln der Funkenstrecke F und, zweitens, aus der Leuchtintensität der Zuleitungsdrähte, welche vom Transformator T zum Elektrisator E führen.

In allen Fällen stehen die Dämpfe unter Luftdruck.

1. *Petroläther*, dunkel; bei höherer Spannung sehr wenige grüne Funken; hie und da fahles Aufflackern an einzelnen Stellen.
2. *Benzol*, C_6H_6, wie Petroläther, nur öfteres Aufflackern.
3. *Toluol*, $C_6H_5CH_3$, wie Petroläther.
4. *Triphenylmethan*, $CH(C_6H_5)_3$, bei sehr hoher Spannung schwaches, fahles Leuchten.
5. *Äthylalkohol*, C_2H_5OH, zahlreiche hellgrüne Funken.
6. *Äther*, $(C_2H_5)_2O$, dunkel; wenn Spannung sehr hoch, grüne Funken.
7. *Essigsäure*, CH_3CO_2H, dunkel; bei hoher Spannung dunkelgrüne Funken.
8. *Essigester*, $CH_3CO_2C_2H_5$, dunkel.
9. *Aceton*, CH_3COCH_3, leuchtet bei mittlerer Spannung in einem lichten Blau stets mit grünen Funken vermischt.
10. *Acetophenon*, $CH_3COC_6H_5$, dunkel, bei höherer Spannung Funken.
11. *Phenol*, C_6H_5OH, dunkel; grüne Funken bei mittlerer Spannung.
12. *Phenetol*, $C_6H_5OC_2H_5$, beinahe ebenso wie Phenol.
13. *Nitrobenzol*, $C_6H_5NO_2$, Dunkelheit selbst bei höchster Spannung (allenfalls an der inneren Belegung schwache, grünliche, kurze, nach abwärts züngelnde Fünkchen).
14. *Nitrophenetol*, $C_2H_5OC_6H_4NO_2$, dunkel; bei sehr hoher Spannung äusserst selten grüne Funken.
15. *Azobenzol*, $C_6H_5NNC_6H_5$, wird von Funken durchschlagen.
16. *Anilin*, $C_6H_5NH_2$, leuchtet in einem schönen, rotstichigen Blau; Spannung mittel.
17. *Monomethylanilin*, $C_6H_5NHCH_3$, ähnlich wie Anilin.
18. *Dimethylanilin*, $C_6H_5N(CH_3)_2$, leuchtet schöner noch wie Anilin.
19. *o-Toluidin*, $CH_3C_6H_4NH_2$, wie Anilin.
20. *p-Toluidin*, $CH_3C_6H_4NH_2$, wie Anilin.
21. *Xylidin*, $(CH_3)_2C_6H_3NH_2$, leuchtet nur mit Funken vermischt.
22. *p-Chloranilin*, leuchtet nur bei sehr hoher Spannung, nicht so hell wie Anilin.
23. *p-Anisidin*, $CH_3OC_6H_4NH_2$, } leuchten äusserst leicht in einem prachtvollen,
24. *p-Phenetidin*, $C_2H_5OC_6H_4NH_2$, } rotstichigen Blau.
25. *Amido-m-Kresol*, $CH_3C_6H_3(OH)(NH_2)$, giebt leicht und schön das blaue Leuchten.

26. *p-Amidodimethylanilin*, $NH_2C_6H_4N(CH_3)_2$, } leuchten leicht schon bei sehr niedriger Spannung, auch bei hoher Spannung äusserst selten Funken.
27. *m-Phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)_2$.
28. *m-Toluylendiamin*, $CH_3C_6H_3(NH_2)_2$,
29. *Benzidin*, $NH_2C_6H_5C_6H_5NH_2$, leuchtet bei hoher und niederer Spannung funkenlos.
30. *Tetramethyldiamidodiphenylmethan*, $CH_2(C_6H_4N(CH_3)_2)_2$, leuchtet schön blau.
31. *Tetramethyldiamidotriphenylmethan*, $C_6H_5CH(C_6H_4N(CH_3))_2$, ebenso wie 30.
32. (1·3)-*Phenylmethylpyrazolon*, $C_6H_5(N_2C_3H_2O)CH_3$, leuchtet ziemlich leicht ohne Funken blau.
33. *α-Naphtylamin*, $C_{10}H_7NH_2$, } leuchten sehr schön blau; Spannung sehr gering.
34. *β-Naphtylamin*, $C_{10}H_7NH_2$, }
35. *Methyldiphenylamin*, $(C_6H_5)_2NCH_3$, leuchtet bei mittlerer Spannung funkenlos, nicht sehr hell.
36. *Diphenylamin*, $(C_6H_5)_2NH$, leuchtet ausserordentlich schwach und nur bei hoher Spannung.
37. *m-Nitroanilin*, $NO_2C_6H_4NH_2$, leuchtet nicht, Funken bei hoher Spannung.
38. *m-Bromanilin*, $BrC_6H_4NH_2$, ebenso.
39. *Tribromanilin*, $Br_3C_6H_2NH_2$, vollständig dunkel, bei höchster Spannung einige Funken.
40. *Acetanilid*, $C_6H_5NHCOCH_3$, dunkel, bei hoher Spannung Funken.
41. *Acet-p-Toluid*, $CH_3C_6H_4NHCOCH_3$, wie Acetanilid.
42. *Phenylsenföl*, C_6H_5NCS, vollständig dunkel.
43. *Phenylhydrazin*, $C_6H_5NHNH_2$, wie Acetanilid.
44. *Pyridin*, C_5H_5N, giebt sehr leicht grüne Funken. Bei mittlerer Spannung gehen von dem unteren Ende der inneren Belegung scharfe blaue Strahlenbüschel aus.
45. *α-Pikolin*, $CH_3C_5H_4N$, (aus Steinkohlenteer, Siedepunkt 132—134°), bei hoher Spannung grüne Funken, dazwischen deutliches, allerdings schwaches blaues Leuchten.
46. *Chinolin*, H_7NC_9, dunkel; bei sehr hoher Spannung grüne Funken.
47. *Naphtalin*, $C_{10}H_8$, leuchtet blau, weniger rotstichig wie die Amine; Spannung nicht hoch.
48. *α-Naphtol*, $C_{10}H_7OH$, sehr viele Funken; bei niedriger Spannung schwaches blaues Leuchten.
49. *β-Naphtol*, $C_{10}H_7OH$, leuchtet bei mittlerer Spannung blau, schwierig funkenlos zu bekommen.
50. *Anthracen*, $C_{14}H_{10}$, leuchtet bei mittlerer Spannung dunkelblau, stets mit Funken vermischt.
51. *Anthrachinon*, $C_{14}H_8O$, (zur Verhinderung der Sublimation mit Sand vermischt) leuchtet nicht; keine Funken selbst bei hoher Spannung.
52. *Phenanthren*, $C_{14}H_{10}$, (unrein), schönes blaues Leuchten.
53. *Acenaphten*, $C_{12}H_{10}$, leuchtet in einem prachtvollen, reinen Blau; Spannung hoch.
54. *Chrysen*, $C_{18}H_{12}$, (mit Sand vermischt) leuchtet blau mit Funken durchsetzt.
55. *Diphenyl*, $C_{12}H_{10}$, leuchtet blau mit weisslichgrünen Funken vermischt; Funken nicht zu vermeiden; Spannung mittel.
56. *Carbazol*, $C_{12}H_9N$, (mit Sand vermischt), bei mittlerer Spannung schönes blaues Leuchten.

Bei den sehr hochsiedenden Körpern, wie z. B. Benzidin, Anthrachinon, Chrysen, Carbazol war das die innere Belegung bildende Quecksilber durch Zinn ersetzt worden.

Der Versuch mit Chrysen konnte wegen Substanzmangel nicht in einwurfsfreier Weise durchgeführt werden.

Theoretische Betrachtungen.

6. Die beschriebenen Erscheinungen lassen Gesetzmässigkeiten zu Tage treten, die unverkennbar sind.

Die Fähigkeit unter dem Einflusse von Teslaschwingungen zu leuchten, ist, wie die erhaltenen Resultate zeigen, zweifellos eine konstitutive Eigenschaft der Stoffe. Es handelt sich also zunächst darum, zu untersuchen, welche Atomgruppen besonders zu dieser Lumineszenz geeignet sind. Ferner ist nachzusehen, ob es nicht gelingt, die aufgefundenen Gesetzmässigkeiten auf gewisse in den Molekülen vorhandenen Bindungen zurückzuführen, ähnlich wie solches bei anderen physikalisch-chemischen Regelmässigkeiten, z. B. bei spektrochemischen, erreicht worden ist.

Als eine zur Lumineszenz besonders befähigte Gruppe darf unbedingt die in aromatischen Aminen enthaltene Amidogruppe bezeichnet werden. Mehr wie die Hälfte der bis jetzt untersuchten, leuchtenden Substanzen besteht aus aromatischen Amidokörpern, und zwar sowohl aus primären als auch aus sekundären und tertiären. Die Ursache des Leuchtens der primären Amine ist keinesfalls in der *N-H*-Bindung zu suchen; es müssten sonst die alkylsubstituierten Amine, wie z. B. Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$, welches an Stelle der Bindung *N-H* die Bindung $N\text{-}CH_3$ enthält, völlig dunkel bleiben oder doch ein ganz abweichendes Verhalten zeigen. Es kann dann zunächst nur noch die Bindung $N\text{-}C_6H_5$ in Betracht kommen, welche aber auch nicht als schuldige Ursache angesehen werden darf; denn dann müsste Acetanilid $C_6H_5NHCOCH_3$, welches ja ebenfalls die Bindung $N\text{-}C_6H_5$ enthält, ebenso leuchten wie Anilin, $C_6H_5NH_2$; ferner müsste Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$, welches die Bindung $N\text{-}C_6H_5$ zweimal einschliesst, viel intensiver die Leuchterscheinung geben wie Anilin. Beides ist jedoch nicht der Fall; Acetanilid leuchtet nicht, Diphenylamin nur sehr schwach. Der einzige Ausweg, der noch bleibt, ist der, anzunehmen, dass der Stickstoff selbst der eigentliche Träger der Lumineszenz ist.

7. Die Leuchtintensität der Amine erweist sich als abhängig von der Natur des Amins. Es hat den Anschein, als ob die Leichtigkeit des

Leuchtens mit dem basischen Charakter des Amins wachsen würde. Körper, die ziemlich basisch sind, wie Dimethylanilin oder wie die Diamine, sind ohne grosse Schwierigkeit zum Leuchten zu bringen und strahlen ein verhältnismässig kräftiges blaues Licht aus. Weniger basische Körper, wie *p*-Chloranilin oder Diphenylamin leuchten bereits viel schwächer und nur bei höherer Spannung. Amine, welche ihren basischen Charakter verloren haben, wie Tribromanilin oder Acetanilid, senden überhaupt kein Licht mehr aus.

Sämtliche hierher gehörige Substanzen, welche ich bis jetzt untersucht habe, zeigen die Gesetzmässigkeit in ausgeprägter Weise. Ich habe deshalb vermutet, dass sich andere Amine ähnlich verhielten, und daher noch einige weitere basische Körper geprüft, die den Stickstoff in abweichender Form, nämlich cyklich gebunden, einschliessen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Beziehungen, wie sie für die aromatischen Amine gelten, nicht ohne weiteres auf andere Substanzen übertragen werden dürfen. Pyridin leuchtet nur äusserst schwer; es befindet sich wohl gerade an der Grenze; *α*-Pikolin zeigt wieder deutlich ausgeprägte Lumineszenz. Bei diesen Körpern macht sich entschieden schon die cyklische Verkettung des Stickstoffs geltend, welche aber beim Chinolin die Verhältnisse noch weit mehr beeinflusst; Chinolin leuchtet gar nicht; es gehört zu den bestisolierenden Substanzen.

8. Dass die cyklischen Verkettungen von Atomen in der That sehr häufig ganz merkwürdige und überraschende Verhältnisse schaffen können, lehrt ein Blick auf das Leuchtvermögen der Kohlenwasserstoffe. Soweit sich bis jetzt aus den Versuchen schliessen lässt, kann man die Kohlenwasserstoffe in zwei Gruppen teilen; in solche, welche fahl aufflackern, und in solche, welche blau leuchten. Der ersten Gruppe gehören die aliphatischen Kohlenwasserstoffe und die einfachen Benzolderivate an; zu der zweiten sind hauptsächlich solche zu rechnen, welche mehrere Benzolkerne oder ähnliche Ringe aneinander angeschweisst enthalten, wie z. B. Anthracen oder Acenaphten. In den meisten der Körper der zweiten Gruppe sind eigentümliche ringförmige Verkettungen vorhanden, welche sich bekanntlich schon chemisch anders verhalten wie der Benzolring[1]).

Werden in den Verbindungen der zweiten Gruppe die eigentümlichen cyklischen Verkettungen verändert, so verschwindet damit auch die Leuchtfähigkeit vollständig, wie z. B. beim Übergang vom Anthracen zum Anthrachinon.

---

[1]) Vgl. E. Bamberger, Lieb. Ann. **257**, 1 und Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1758.

Ebenfalls stickstoffhaltige Ringe scheinen solche cyklische Verkettungen zu besitzen, z. B. Carbazol. Auffallend bleibt nur das Verhalten des Chinolins, welches aus zwei Gründen leuchten sollte, erstens als basisches Amin und zweitens, als ein dem Naphtalin ähnlichen Körper. Wovon dieses abweichende Verhalten des Chinolins herrührt, soll noch eingehend untersucht werden.

Von anderen Körpern, die zum Leuchten angeregt werden können, ist bis jetzt nur das Aceton aufgefunden worden. Vielleicht hängt hier die Erscheinung von der Gegenwart und den Eigenschaften der Ketongruppe ab? Acetophenon leuchtet gar nicht.

9. Was die physikalische Seite der beschriebenen Versuche anbelangt, so hat man es vermutlich mit anomaler elektrischer Absorption zu thun. Verschiedene Gründe sprechen dafür. Man beobachtet sehr häufig, dass bevor eine Substanz anfängt zu leuchten, die Spannung ungeheuer wächst, im Augenblicke jedoch, in welchem die Lumineszenz beginnt, die Spannung beträchtlich sinkt. Die Zuleitungsdrähte vom Transformator T zum Elektrisator E, die vorher überall helle Lichtbündel aussandten, werden ganz dunkel.

Der leuchtende Dampf erinnert sehr an das Verhalten eines Leiters.

Sollte sich wirklich herausstellen, dass die Lumineszenz auf elektrischer Anomalie beruht, so hat man im Zusammenhange mit den Versuchen von Drude schon viel Material bei einander, das erlaubt, recht bedeutsame Einblicke in das elektrische Verhalten der Moleküle zu werfen. Meine nächste Aufgabe ist, neben der weiteren Ausdehnung und exakteren Ausarbeitung der begonnenen Versuche die Wellenlänge der angewandten Schwingungen zu messen und vergleichende Beobachtungen mit kürzeren Wellen anzustellen.

Vielleicht darf ich die Liebenswürdigkeit meiner Fachgenossen in Anspruch nehmen, wenn ich mich mit der Bitte an sie wende, mir zur Unterstützung zweckdienliche Substanzen zukommen zu lassen. Insbesondere wäre ich für die Übersendung derjenigen bis jetzt noch nicht untersuchten Amine sehr verbunden, deren Affinitätsgrössen Lellmann[1]) zusammengestellt hat. 5—10 g reichen für die Versuche.

Bei dieser Arbeit habe ich mich der liebenswürdigen Unterstützung von Herrn Prof. Hell, welchem ich dafür aufs beste danke, in Rat und That zu erfreuen. Ebenfalls bin ich meinem hilfsbereiten Kollegen, Herrn Gärttner, zu grossem Danke verpflichtet.

[1]) Lieb. Ann. 274, 139.

Stuttgart, Laboratorium für allgemeine Chemie, Juni 1898.

Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Von

Alexander v. Hemptinne.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Eine angesäuerte Lösung von Jodkalium färbt sich bald braun durch freiwerdendes Jod. Die Jodmenge hängt von der Natur und der Konzentration der Säure, von der Temperatur und der Lichtintensität ab. Diese Reaktion besteht in einer Oxydation der Jodwasserstoffsäure durch Luftsauerstoff. Bereits im Jahre 1860 hat Leeds den Einfluss einiger der oben erwähnten Faktoren studiert. Er fand, dass das Verhältnis der Wirksamkeit von Schwefelsäure zu Salzsäure gegenüber verschiedenen Jodiden sich wie 1 : 1·6 verhält. Inzwischen hat die Theorie der Lösungen bedeutende Fortschritte gemacht; man weiss, dass die Wirksamkeit der Säuren von der Verdünnung, d. h. ihrem Dissociationsgrade abhängt. Von diesem Gesichtspunkte aus hat Leeds den Einfluss der Konzentration nicht untersucht, und ich beabsichtige, in der vorliegenden Arbeit diese Lücke auszufüllen.

Bevor ich mich dem Studium des Konzentrationseinflusses zuwandte, untersuchte ich zunächst vom Standpunkt der neuen Theorie den Einfluss der übrigen Faktoren. Diese Vorarbeit ist notwendig zwecks Wahl der besten Untersuchungsmethode.

Einfluss der Temperatur.

In 100 ccm ungefähr doppelt normaler Schwefelsäure wurden 2 g Jodkalium gelöst. Nachdem die Flasche im Dunkeln bei der konstanten Temperatur von 30° 48 Stunden gestanden hatte, wurde der Inhalt mit einer ungefähr $^1/_{100}$ normalen Natriumthiosulfatlösung titriert. Das in Freiheit gesetzte Jod entsprach 78 ccm dieser Lösung. Eine gleiche Mischung, die aber bei 9° gehalten wurde, erforderte blos 12·6 ccm Thiosulfat. Wie ersichtlich übt die Temperatur einen bedeutenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, und man muss daher bei den Versuchen für konstante Temperatur sorgen.

Einfluss der Konzentration des Jodids.

In ein Wasserbad mit der konstanten Temperatur $+30^0$ wurden drei Flaschen mit je 100 ccm angenähert normaler Schwefelsäure gebracht. Diese Flaschen enthielten ausserdem bezw. 17 g, 8·5 g und 1·7 g Kaliumjodid. Nach 24 Stunden wurde der Inhalt der Flaschen titriert:

Gewicht des Kaliumjodids in der Flasche	17	8·5	1·7
Anzahl der ccm $n/100$ Natriumthiosulfat	55	46	20·5

Wie ersichtlich, ist die Umsetzung keineswegs proportional der Menge. Versucht man, mit Hilfe der Formel $n = \frac{\log\left(\frac{dc_1}{dt_1} : \frac{dc_2}{dt_2}\right)}{\log\,(c_1 : c_2)}$ die Ordnung der Reaktion zu bestimmen, so findet man für geringe Jodidkonzentrationen $n = 2{\cdot}1$. Wendet man die Formel für bimolekulare Reaktionen, so findet man, dass in der That diese sich dem Reaktionsverlauf am besten anpasst, ohne indessen vollständig übereinstimmende Resultate zu geben.

Eine Flasche mit 100 ccm angenähert doppelt normaler Schwefelsäure wurde in einen Thermostaten gebracht, der auf 29° eingestellt war. In dieser Flasche wurden 1·66 g Jodid aufgelöst. Im Intervalle von mehreren Stunden wurden Proben des Inhalts titriert. Die Flasche wurde im Dunkeln gehalten. Die Konstante K wurde mit Hilfe der Formel $K = \frac{x}{a\,(a-x)\,c}$ berechnet, wobei die ursprüngliche Menge $= 1000$, und die Einheit der Zeit $= 30$ Minuten angenommen wurde.

Zeit	$k \times 1000$
28	0·00037
46	0·00035
76	0·00039

Eine ca. 50 %ige Lösung von Essigsäure giebt:

39	0·00021
57	0·00024
139	0·00028

Für eine sehr konzentrierte, ca. 80 % Essigsäure findet man:

28	0·00057
45	0·00068
78	0·00087

Wie ersichtlich, ist die Reaktionsformel für konzentrierte Säuren nicht mehr anwendbar, die Reaktion ist viel komplizierter, und man wird daher auf die Anwendung der gewöhnlichen Geschwindigkeitsformel verzichten müssen, wenn man den Einfluss der Säurekonzentration auf den Reaktionsverlauf näher untersuchen will. Zu besser vergleich-

baren Zahlen gelangt man, wenn man von vorn herein eine ziemlich grosse Menge Jodid anwendet und titriert, wenn ein geringer Bruchteil des Jodids sich umgewandelt hat; die Konzentration des Jodids kann dann als konstant angesehen werden, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist direkt durch das Verhältnis der umgewandelten Jodidmenge zu der zugehörigen Zeit gegeben. Im folgenden werden wir uns überzeugen, dass diese Methode vollkommen zum näheren Studium der Reaktion genügt. Es existiert noch ein weiterer Grund, diese Art der Berechnung vorzuziehen: um die Geschwindigkeitskonstante K berechnen zu können, muss das Reaktionsgemenge während der ganzen Untersuchung unter konstanten äusseren Bedingungen gehalten werden. Untersucht man aber den Einfluss des Sonnenlichts, so ist die Formel nicht mehr anwendbar, da die Lichtstärke sich kontinuierlich ändert.

Einfluss des Lichts und der Natur der Säure.

Mehrere Flaschen wurden mit je 100 ccm verschiedener normaler Säuren gefüllt und in alle ein und dieselbe Menge Jodid (ca. 35 g) gebracht. Diese Flaschen wurden dem Sonnenlicht ausgesetzt, und zwar sowohl direkt, als auch in gefärbten Glaszellen. Nach einer genügend langen Zeit wurde der Inhalt der einzelnen Flaschen mit $^1/_{100}$-norm. Natriumhyposulfit titriert. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	HCl	Verhältnis	H_2SO_4	Verhältnis	$C_2H_2O_4$	Verhältn.	$C_2H_4O_2$
ccm im direkten Licht	23·8	1·2	18·8	1·3	14·0	1·6	8·8
Verhältnis	1·5		1·6		1·5		1·5
ccm hinter gelbem Glas	15·6	1·3	11·6	1·3	8·8	1·5	5·8
Verhältnis	1·4		1·3		1·4		1·4
ccm hinter grünem Glas	10·8	1·2	9·0	1·5	6·0	1·5	3·9
Verhältnis	1·2		1·2		1·4		1·4
ccm hinter rotem Glas	8·8	1·2	7·05	1·8	3·9	1·4	2·7
Verhältnis	1·8		1·9		1·9		2·2
ccm im Dunkeln	4·8	1·3	3·6	1·9	1·9	1·5	1·2

Richtet man sein Augenmerk auf die Verhältniszahlen, so sieht man, dass sowohl in jeder Vertikalreihe, als auch in jeder Horizontalreihe die Zahlen konstant sind (bis auf einige Ausnahmen). Die Änderung der Lichtstärke scheint daher bei den verschiedenen Säuren in gleichem Masse zu wirken. Indes nimmt bei schwachen Säuren die Reaktionsgeschwindigkeit verhältnismässig viel stärker ab, sobald man unter äusseren Bedingungen arbeitet, die an und für sich die Reaction verlangsamen, z. B. beim Arbeiten im Dunkeln.

Vergleichen wir jetzt die Wirkung der verschiedenen Säuren bezogen auf die gleich 100 gesetzte Wirkung von Salzsäure. In der Kolumne I der folgenden Tabelle steht die molekulare elektrische Leitfähigkeit der normalen Säuren; in II die Koëffizienten der Katalyse von Methylacetat; in III die Koëffizienten der Katalyse bei der Zuckerinversion. (Diese drei Zahlenreihen sind Ostwald[1]) entnommen). Unter IV stehen die Zahlen, wie sie sich für die Oxydation von Jodiden unter dem Einfluss verschiedener Säuren ergeben, und endlich unter V die Ostwaldschen Zahlen für die katalytische Beeinflussung der Oxydationsgeschwindigkeit von Jodwasserstoff durch Bromsäure.

	I.	II.	III.	IV.	V.
HCl	100	100	100	100	100
H_2SO_4	65·1	73·9	73·2	79	69·4
$C_2H_2O_4$	19·7	17·6	18·6	59	
$C_2H_4O_2$	1·42	0·34	0·4	37	1·3

Die Zahl 79 ist nicht sehr weit entfernt von 73·9 und 73·2. Die Wirkung der Oxalsäure und der Essigsäure ist gar nicht mehr proportional der elektrischen Leitfähigkeit. Ein gewisser Parallelismus besteht sicher zwischen elektrolytischem Dissociationsgrad der Säuren und deren chemischer Wirkung, doch treten offenbar noch verschiedene andere Faktoren ins Spiel; eben diese Verhältnisse wollte ich aufklären, indem ich den Einfluss sehr hoher Säurekonzentrationen untersuchte.

Einfluss der Konzentration.

Essigsäure.

Mehrere Flaschen wurden mit je 100 ccm Essigsäure von verschiedener Konzentration gefüllt und dann in Zwischenräumen von 3 Minuten mit je 0·8 g Jodkalium beschickt. Alle Flaschen wurden demselben Licht ausgesetzt und in derselben Reihenfolge, wie sie mit Jodkalium beschickt waren, titriert. Die Lösungen mit den konzentrierten Säuren wurden bald rot; die ersten 6 wurden nach ca. 8 Stunden titriert, wobei folgende Zahlen erhalten wurden:

Konzentration der Essigsäure in %	ccm $Na_2S_2O_3$ bezogen auf 100 ccm der Lösung
95	55
90	142·5
80	131·5
70	45
60	10·5
50	3·5

[1]) Diese Zeitschr. 2, 136.

Da nur ein sehr geringer Anteil der Gesamtmenge des Jodids umgewandelt wird, so kann man die Zahlen als angenähertes Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit ansehen.

Nach 170 Stunden wurden die übrigen Flaschen titriert, ausserdem zum Vergleich die Lösung mit 50% Essigsäure.

Konzentration in %	ccm $Na_2S_2O_3$ bezogen auf 100 ccm Lösung
50	36
40	16·5
30	10
20	6·5
10	3
5	1
2	0·5

Um beide Versuchsreihen auf einander zu beziehen, muss man alle Zahlen der ersten Reihe mit $\frac{36}{3{\cdot}5} = 10{\cdot}3$ multiplizieren, wie sich aus den Werten für 50%ige Säure ergiebt, die in beiden Reihen vorkommt. Man erhält:

I.	II.	III.
95 %	566·5	5·9
90	1467·75	16·2
80	1354·45	16·9
70	463·5	6·6
60	108·15	1·8
50	36·05	0·72
40	16·5	0·41
30	10	0·33
20	6·5	0·31
10	3	0·30
5	1	0·20
2	0·5	0·25
0·6	0·17	0·28

In Kolumne II stehen die Zahlen für die relative Geschwindigkeit, in III die Werte für das Verhältnis von Geschwindigkeit zu Konzentration.

Wie ersichtlich, ist die Reaktionsgeschwindigkeit keineswegs proportional der Säurekonzentration. Die Geschwindigkeit wächst von ca. 50% ab sehr rasch mit steigender Konzentration, erreicht bei ca. 70% ein Maximum und nimmt dann merklich ab. Bei den mittleren Konzentrationen 10—20—30% ist die Geschwindigkeit angenähert proportional der Konzentration, bei noch grösserer Verdünnung wächst sie

mit steigender Verdünnung, wie Fig. 1 dieses Verhalten graphisch zeigt. Die Abscissen sind proportional der Zahlen der Kolumne I, die Ordinaten den der Kolumne III.

Zwischen 60 und 90% muss ein Maximum vorhanden sein. Die starke Abnahme zwischen 90 und 95% ist eine sehr eigentümliche Erscheinung. Ein Blick auf die Kurve genügt, um zur Überzeugung zu kommen, dass oberhalb 50% das Gesetz von Guldberg und Waage sicher keine Gültigkeit mehr hat. Die Ausnahmen von diesem Gesetz sind übrigens nicht selten, sobald das Lösungsmittel sich merklich ändert.

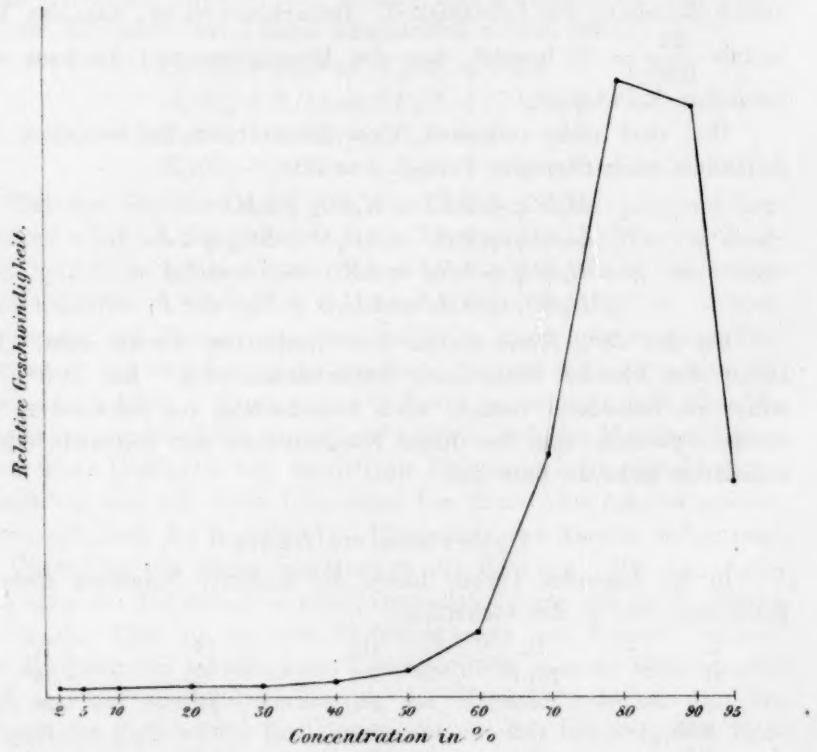


Fig. 1.

Schwefelsäure.

In der ersten Kolumne der folgenden Tabelle stehen die Konzentrationen, in der zweiten die Anzahl der ccm Thiosulfat, in der dritten die Zahlen für das Verhältnis zwischen Geschwindigkeit und Konzen-

tration, in der vierten die molekulare elektrische Leitfähigkeit und in der fünften das Verhältnis der Zahlen der vierten und dritten Kolumne.

I.	II.	III.	IV.	V.
63	60	0·95	24	25
31·5	24	0·76	160	210
9·8	12	1·22	330	286
0·98	1·5	1·53	430	281

Für die verdünnten Lösungen besteht ein konstantes Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit und der molekularen Leitfähigkeit, bei 31·5% ist die Geschwindigkeit bereits viel zu gross im Vergleich zur Dissociation, und bei 63% steht die Geschwindigkeit überhaupt in keiner Beziehung zur Leitfähigkeit. Bemerkenswert ist, dass das Verhältnis $\frac{24}{0{\cdot}95} = 25$ beweist, dass der Dissociationsgrad durchaus eine sekundäre Rolle spielt.

Man darf nicht vergessen, dass konzentrierte Schwefelsäure auf Jodkalium nach folgender Formel einwirkt:

$$H_2SO_4 + 2KJ = K_2SO_4 + 2HJ$$
$$H_2SO_4 + 2HJ = 2H_2O + SO_2 + 2J$$
$$H_2SO_4 + 6HJ = 4H_2O + S + 6J$$
$$H_2SO_4 + 8HJ = 4H_2O + H_2S + 8J.$$

Bei der 63% Säure finden diese Reaktionen bereits statt. Der Inhalt der Flasche riecht nach Schwefelwasserstoff. Bei 31·5% ist weder ein besonderer Geruch, noch Ausscheidung von Schwefel zu bemerken, so dass man bei dieser Konzentration mit keinerlei Nebenreaktionen mehr zu thun hat.

Chlorwasserstoffsäure.

In der folgenden Tabelle haben die einzelnen Kolumnen dieselbe Bedeutung, wie in der vorherigen.

I.	II.	III.	IV.	V.
37	167·7	4·5	60	13
18·5	93·2	5·0	142	28
9·25	47·6	5·1	220	43
3·7	20·4	5·5	276	50
0·74	6·0	8·1	310	38

Für verdünnte Lösungen besteht ein deutlicher Parallelismus zwischen Geschwindigkeit und Leitfähigkeit. Bei höheren Konzentrationen wächst die Geschwindigkeit rascher als die Leitfähigkeit. Endlich ist die Wirkung für Konzentrationen zwischen 18·5 und 3·7 nahezu proportional der Konzentration der Säure, wie die Zahlen 5·0, 5·1 und 5·5 zeigen.

In Summa kann man also drei Phasen in der Wirkung der Säuren unterscheiden:

1. Die Wirkung der Säuren ist proportional ihrem Dissociationsgrad. Diese Beziehung gilt für verdünnte Säuren bis zu etwa normalen und etwas höheren Konzentrationen.

2. Die Wirkung der Säure ist fast proportional der Konzentration.

3. Von ca. 40—50% an nimmt die Geschwindigkeit mit steigender Konzentration sehr stark zu.

Wie sind diese Erscheinungen zu erklären? Was die Schwefelsäure betrifft, so ist es klar, dass es sich um eine Änderung der chemischen Reaktion handelt, die je nach der Konzentration durch eine der vier folgenden Gleichungen ausgedrückt werden kann:

$$H_2SO_4 + 2KJ = K_2SO_4 + 2HJ$$
$$H_2SO_4 + 2HJ = 2H_2O + SO_2 + 2J$$
$$H_2SO_4 + 6HJ = 4H_2O + S + 6J$$
$$H_2SO_4 + 8HJ = 4H_2O + SH_2 + 8J.$$

Bei der Salzsäure kann man die Lösungen nicht genügend konzentriert erhalten, um grosse Störungen hervorzurufen. Was die Essigsäure betrifft, so scheinen hier Änderungen in dem Wesen der chemischen Reaktion — wie es bei der Schwefelsäure der Fall ist — nicht vorzuliegen: bei Zimmertemperatur sind keine Reaktionen zwischen Jodwasserstoff, Jod und Essigsäure bekannt. Es sind indessen andere Erklärungen möglich. Konowalow[1]) findet in seiner Arbeit über die Einwirkung verschiedener Säuren auf Amylen, dass das Massenwirkungsgesetz keine Gültigkeit hat, speziell die Essigsäure zeigt Abweichungen; je nachdem man mit einem Überschuss von Säure oder Amylen arbeitet, ändert sich auch die Reaktion, ein Überschuss von Amylen verlangsamt, ein Überschuss von Säure beschleunigt die Reaktion. Mit dem Autor kann man die Erklärung in einer Zustandsänderung der Stoffe suchen.

In der That ist aus den Untersuchungen von Raoult bekannt, dass Essigsäure in verschiedenen Lösungsmitteln anomale Gefrierpunkte zeigt, was auf eine Polymerisierung der Molekel hindeutet. Auf den vorliegenden Fall, wo die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration ausserordentlich stark wächst, ist diese Erklärung kaum anwendbar. Ich kann mir vorläufig keine exakte Theorie dieser Erscheinung bilden und begnüge mich, zu konstatieren, dass die Ausnahmen von dem Guldberg und Waageschen Gesetz nicht selten sind, wie aus den zahlreichen Beispielen in der Litteratur hervorgeht. Diese Abweichungen

[1]) Diese Zeitschr. 2, 380.

haben sicherlich ihren Grund in dem ungeheuren Einfluss, welchen das Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Diese Thatsache geht aus den Untersuchungen von Menschutkin hervor, und auch bei meinen Versuchen glaube ich, die Erklärung der Erscheinungen in dieser Richtung suchen zu müssen. Arbeitet man in einem indifferenten Medium und mit so verdünnten Lösungen, dass das Medium verhältnismässig nur wenig geändert wird, so hat das Guldberg-Waagesche Gesetz vollständige oder wenigstens nahezu vollständige Gültigkeit.

Einwirkung der Säuren auf Metalle.

Ausser verschiedenen anderen Forschern, die sich mit dieser Frage beschäftigt haben, haben Spring und van Aubel die Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink näher studiert. Ich habe die Einwirkung verschiedener Säuren auf Eisen einer erneuten Prüfung unterworfen, mit dem speziellen Ziel, den Einfluss starker Konzentrationen zu studieren.

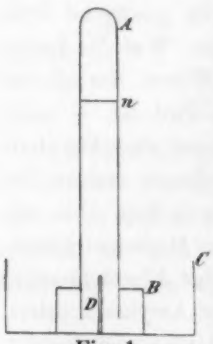


Fig. 1.

Die Versuche wurden auf folgende Weise angestellt: In eine Reihe von gradierten Reagenzgläsern A (Fig. 2) bringt man die zu untersuchenden Säuren. Das Reagenzrohr wird in eine Krystallisationsschale B, die bis zum Rand mit der betreffenden Säure angefüllt ist, umgestülpt; das Metall befindet sich in D, das entstehende Gas sammelt sich in A, wobei die Flüssigkeit über den Rand von B in die Krystallisationsschale A fliesst. Das Niveau B bleibt daher konstant, und man kann daher leicht aus dem Stand der Flüssigkeit bei n unter Berücksichtigung der notwendigen Korrektionen das in der (willkürlichen) Zeiteinheit entwickelte Gasvolum berechnen. Diese Zahl ist ein Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Als Metall brachte der nach D drei Stückchen gut geputzten Eisendrahts, von dessen chemischer Reinheit ich mich durch eine Analyse überzeugt hatte. Die Länge jedes Fläschchens war ca. 6 cm; jedes Röhrchen enthielt natürlich genau die gleiche Drahtlänge, so dass auch die Berührungsfläche zwischen Metall und Säure in allen Versuchen die gleiche war. Man kann ferner die Oberfläche des Metalls während der Dauer des Versuches als konstant ansehen: eine einfache Rechnung lehrt, dass die aufgelöste Menge Eisen, die den entstehenden 30—40 ccm Wasserstoff entspricht, zu gering ist, als dass die Oberfläche sich messbar verändert haben konnte.

Ich verzichte darauf, die Einzelheiten der Versuche detailliert zu beschreiben, und beschränke mich nur auf einige wenige Zahlenreihen. Mein Zweck ist, nachzuweisen, dass im vorliegenden Fall die Konzentration einen ähnlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, wie bei der Oxydation der Jodwasserstoffsäure.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Eisen.

Konzentration in %	Geschwindigkeit	Verhältnis von Geschwindigkeit zur Konzentration × 100
8·7	0·21	2·4
17	0·42	2·4
32	0·9	2·7
44	2·0	4·5
55	3·33	6·0

Die letzte Kolumne zeigt, dass für mittlere Konzentrationen die Geschwindigkeit proportional der Konzentration ist; von 30% aufwärts bis 50% wächst die Geschwindigkeit rasch.

Bei Anwendung von 62% Säure findet in den ersten zehn Minuten eine sehr starke Einwirkung statt, die aber nach dieser Zeit fast auf 0 herabsinkt. Diese Erscheinung beruht auf der Entstehung von Eisensulfür, da bekanntlich konzentrierte Schwefelsäure von Metallen reduziert wird. Bei 55% ändert also die chemische Reaktion ihren Typus.

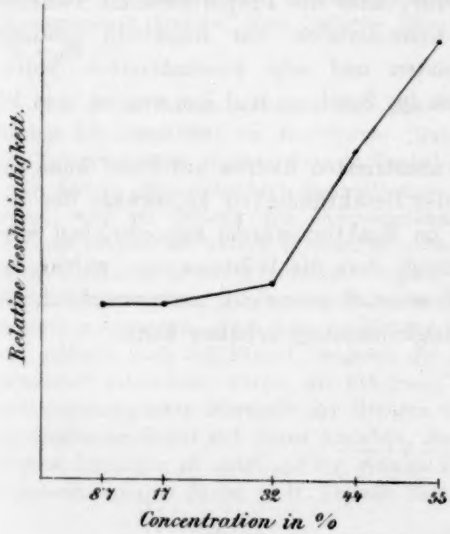


Fig. 3.

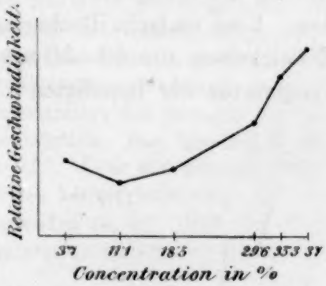


Fig. 4.

Eine graphische Darstellung lässt die Verhältnisse etwas besser übersehen.

Bei ca. 30 % hört, wie ersichtlich, die Einwirkung auf, der Konzentration proportional zu sein.

Salzsäure und Eisen.

Konzentration in %	Geschwindigkeit	$100 \times \frac{\text{Geschwindigkeit}}{\text{Konzentration}}$
3·7	0·4	17
11·1	0·8	7·2
18·5	1·7	9·1
29·6	4·7	15·8
33·3	7·3	21·9
37	8·5	25·6

Die in Fig. 4 abgebildete Kurve zeigt, dass bei ca. 20 % die Geschwindigkeit mit steigender Konzentration rasch zu wachsen beginnt, um bei ca. 29 % noch stärker anzuwachsen.

Allen Zahlen dieser Untersuchung kann keine allzu grosse Genauigkeit beigelegt werden: speziell für die Metalle hängt die Geschwindigkeit noch bedeutend von der Aufbereitung der Oberfläche des Metalles ab; es können zwischen den einzelnen Flächen mehr oder weniger bedeutende Unterschiede bestehen. Immerhin wird die Grössenordnung der Zahlen bestehen bleiben, und diese giebt eine Vorstellung über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration. So geht aus diesen Zahlen unzweifelhaft hervor, dass die Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration nur innerhalb gewisser Grenzen gilt. Bei sehr verdünnten und sehr konzentrierten Säuren treten wesentlich andere Faktoren ins Spiel, — und das war es, was ich experimentell beweisen wollte.

Bei der Einwirkung der konzentrierten Säuren auf Eisen kann die unverhältnismässige Steigerung der Geschwindigkeit keineswegs der Erhöhung der Temperatur infolge an Reaktionswärme zugeschrieben werden. Eine einfache Rechnung zeigt, dass die Wärmemenge, welche der Entwickelung von 40—50 ccm Wasserstoff entspricht, nur unmerklich die Temperatur der beteiligten Flüssigkeitsmenge erhöhen kann.

Referate.

89. Über die Bildungsgeschwindigkeit der Alkalixanthogenate von N. V. Moro (Gazz. chim. ital. **26,** I, 494—501. 1896). Die Reaktion zwischen Alkalihydrat und CS_2 mit Alkohol verläuft in alkoholischer Lösung völlig dem Massenwirkungsgesetz entsprechend bei viel Alkohol als Reaktion zweiter Ordnung, bei beschränkter, somit durch die Reaktion merklich variierter Menge als Reaktion dritter Ordnung. *R. Abegg.*

---

90. Untersuchungen über das Verhalten des Nitrobenzols als kryoskopisches Lösungsmittel von G. Ampola und E. Carlinfanti (Gazz. chim. ital. **26,** II, 76—91, 1896). Nitrobenzol (Schmelzpunkt 3·84°; nach Pettersson 5·28°) ergab als Molekularerniedrigung für 1 Mol gelösten Stoffes in 100 g die Konstante 69°. Kohlenwasserstoffe, Ester, Aldehyde, Aminbasen verhalten sich bis zu ziemlich grossen Konzentrationen normal, Alkohole, Säuren, Phenole zeigen die bekannten, den Benzollösungen absolut analogen Abweichungen, die auf sehr starke Polymerisation hindeuten. In Bezug auf die dissociierende Kraft des Nitrobenzols fällt hiernach auf, dass dieselbe sehr gering, etwa gleich der des Benzols geschätzt werden muss, während die Dielektrizitätskonstante des Benzols $= 2{\cdot}2$, die des Nitrobenzols (s. Drude, diese Zeitschr. **23,** 309. 1897) dagegen sehr hoch, nämlich $= 34$ ist. *R. Abegg.*

---

91. Neue Untersuchungen über das Verhalten des Phenols als kryoskopisches Lösungsmittel von E. Paternò (Gazz. chim. ital. **26,** II, 363—374. 1896). Die Untersuchungen ergeben, dass in Phenol gelöstes Wasser, Kohlenwasserstoffe, sowie Säuren mit steigender Konzentration abnehmende Molekulardepressionen zeigen, was auf Bildung von Doppelmolekeln der gelösten Stoffe deutet. Die Alkohole ergeben in weitem Konzentrationsbereich normale Erniedrigungen. Bei hohem Gehalt zu grosse Depressionen zeigen Veratrol, Äthyloxalat, einige Aminbasen und besonders Äthylsuccinimid, also ähnlich wie Salze in konzentrierten wässerigen Lösungen. Verf. hält die Bildung von Molekularverbindungen zwischen dem gelösten Stoff und Phenol, wodurch die Konzentration des lösenden Phenols vermindert erscheinen würde, als Erklärung für möglich. Das benutzte Phenol hatte Schmelzpunkte innerhalb der Grenzen $40 \pm 0{\cdot}5°$. Über die normale Grösse der Konstante finden sich keine Angaben, die Serien konvergieren nach den verdünnten Lösungen zu meist auf die Molekulardepression ca. 70°, doch liegen die Grenzwerte einiger Serien (z. B. Thymol, Diäthylglycerin) beträchtlich höher. *R. Abegg.*

---

92. Innere Reibung und elektrolytische Reibung in Lösungen von S. Lussana und M. Cinelli (Sep.-Abdr. aus Atti d. R. Accad. d. Fisiocritici, Ser. IV, Vol. IX. Siena 1897. 17 Seiten). Die Untersuchung bezieht sich auf die

Messung der inneren Reibung von $CuSO_4$-Lösungen durch Ausströmungsgeschwindigkeit aus einer Kapillare, die gleichzeitig von einem galvanischen Strom in ihrer Längsrichtung durchflossen werden kann. Die Temperatur in der Kapillare wurde mit Thermoelement auf 0·01° kontrolliert und nahe konstant um 25° erhalten. Die Stromwärme wurde mit Hilfe des Temperaturkoëffizienten der inneren Reibung in Rechnung gesetzt und mit diesen Vorsichtsmassregeln die Ausflussdauer einer bestimmten Flüssigkeitsmenge ohne und mit Stromdurchgang verglichen. Es ergab sich eine Verminderung der Ausflusszeit bei Stromdurchgang gegen diejenige ohne Strom, und zwar von 6 bis 9 Sekunden auf ca. 20 Minuten, also eine Verringerung der inneren Reibung. Die Stromstärke war ca. 0·045 Amp. Ferner zeigte sich ein Einfluss der Stromrichtung: die Beschleunigung durch den der Flüssigkeit gleichgerichteten elektrischen (+) Strom war grösser, als die durch den entgegengesetzten. Dies wird in Beziehung zu Hittorfs Befund gesetzt, dass die Reibung der Cu-Ionen in der Lösung grösser als die der SO_4-Ionen ist.

R. Abegg.

---

93. Über die an verdünnten Lösungen ausgeführten Gefrierpunktsbestimmungen und ihre Beziehungen zu den Theorien der Lösungen von R. Abegg (Wied. Ann. **64**, 486—506. 1898.) Von den durch Nernst und Abegg (**15**, 681) aufgestellten Gesichtspunkten aus kritisiert Verf. die von Jones (**12**, 623), Loomis (**14**, 549), Wildermann (**15**, 337), Ponsot (**22**, 626), Raoult (**24**, 523) angewandten Methoden zur Ermittelung sehr kleiner Gefrierpunktserniedrigungen und weist darauf hin, dass gerade die als einwandsfrei anzusehenden Bestimmungen von Raoult und dem Verf. selbst (**20**, 207) die beste Übereinstimmung mit der Theorie der Lösungen zeigen. Aus der Analogie mit den entsprechenden Verhältnissen bei den Gasen hat man zu schliessen, dass als ideal verdünnte Lösungen mit strenger Giltigkeit der einfachen Gasgesetze überhaupt nur solche anzusehen sind, deren Behandlung erst durch die erwähnten Präzisionsmethoden ermöglicht wurde.

Die neueren Dampfdruckmessungen von Dieterici (**26**, 179) anlangend, hebt Abegg hervor, dass für sie das Gebiet der ideal verdünnten Lösungen überhaupt unzugänglich sei, und dass die von Dieterici beobachteten molekularen Dampfdruckerniedrigungen zahlenmässig mit den aus den entsprechenden (Loomisschen) Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Werten keineswegs in Übereinstimmung stehen: letztere sind bei den verdünntesten Lösungen durchgängig um etwa 29% grösser, auch bei weniger verdünnten zeigen sich noch erhebliche Abweichungen im selben Sinne; vermutlich sei in der Methode der Dampfdruckmessungen ein mit der Verdünnung wachsender Fehler vorhanden, jedenfalls Diterici's Schlüsse gegen die Lösungstheorie nicht gerechtfertigt.

Wiedeburg.

---

94. Zu Herrn Abeggs Kritik der Gefrierpunktsbestimmungen von C. Dieterici (Wied. Ann. **64**, 809—810. 1898.) Dieterici verwahrt sich gegen den Vorwurf einer ungerechtfertigten Extrapolation aus dem von ihm untersuchten Konzentrations-Bereich auf verdünntere Lösungen, den Abegg ihm gemacht (vergl. vorstehendes Referat); die von diesem ferner hervorgehobene zahlenmässige Abweichung zwischen Diterici's Dampfdruckmessungen und den aus den Gefrierpunkten berechneten Werten bedürfe einer sorgfältigeren theoretischen wie experimentellen Prüfung.

Wiedeburg.

---

95. Bestimmung des Verhältnisses $\varkappa$ der spezifischen Wärmen einiger Gase von O. Lummer und E. Pringsheim (Wied. Ann. **64**, 555—583. 1898.) Zur Bestimmung von $\varkappa$ wird die Abkühlung des Gases bei adiabatischer Ausdehnung benutzt, und zwar gemessen nach dem Bolometer-Prinzip, indem die Widerstandsänderung eines an der Abkühlung des Gases teilnehmenden äusserst dünnen (0,0006 mm) Platinstreifchens beobachtet wird. Die exakten Versuche ergeben als Wert von $\varkappa$ bei Zimmertemperatur für Luft: 1,4025, Sauerstoff 1,3977, Kohlensäure 1,2995, Wasserstoff 1,4084 (letzterer Wert wesentlich grösser als bisher angenommen.) *Wiedeburg.*

---

96. Über nicht-umkehrbare Vorgänge. III. Die Stellung der Wärme zu den anderen Energieformen, Gesetze der spezifischen Wärme von O. Wiedeburg (Wied. Ann. **64**, 519—548. 1898). In näherer Ausführung eines schon früher dargelegten Gedankens (**24**, 563) versucht der Aufsatz eine prinzipielle Neugestaltung der Wärmelehre mit dem Grundzug, dass der Wärme hinsichtlich der formal-energetischen Behandlung keinerlei Besonderheit den anderen Energieformen gegenüber zukomme.

Insbesondere soll das „Gesetz von der Erhaltung der Quantitätsgrössen (Kapazitätsfaktoren)" auch für die Wärme nicht nur bei umkehrbaren, sondern auch bei nicht-umkehrbaren Vorgängen gelten: der Satz von der Vermehrung der Entropie beruht auf einer unberechtigten Folgerung aus der unvollständigen Formel des 2. Hauptsatzes $dQ < \vartheta dS$.

In der alten Black-Fourierschen „reinen" Wärmelehre hat man unter „Wärmeinhalt", bezw. „Wärmemenge" eine Quantitätsgrösse zu verstehen; soll aber der thatsächlich stets bestehende Zusammenhang der rein thermischen Erscheinungen mit andersartigen berücksichtigt werden, was insbesondere auch bei den kalorimetrisch beobachteten Vorgängen nötig ist, so sind zur genügenden Darstellung Gleichungen zwischen Energiegrössen anzusetzen.

Die von Clausius eingeführte Entropie erweist sich als identisch mit dem alten Begriff des Wärmeinhalts, der gegenüber dem neueren Begriff der thermischen Energie dieselbe Rolle spielt wie in der Mechanik der Begriff der Bewegungsgrösse gegenüber dem der kinetischen Energie.

Die „spezifische Wärme" erscheint als die auf die Einheit der Temperaturänderung bezogene Änderung der Gesamtenergie ($C = dE/d\vartheta$), und es lassen sich von diesem Gesichtspunkt aus für sie, zunächst bei reinen festen Metallen, Folgerungen über ihre Abhängigkeit vom Zustand des Körpers (Temperatur u. s. w.) ziehen. *Wiedeburg.*

---

97. Trennungswärmen in Lösungen, Gefrierpunktserniedrigung, Löslichkeit von A. Dahms (Wied. Ann. **64**, 507—518. 1898). Es handelt sich um die Frage, inwieweit die Thermodynamik für die Gefrierpunkte u. s. w. beliebig konzentrierter Lösungen Formeln liefert, die sich an der Erfahrung prüfen lassen. Im Fall des vollständigen heterogenen Gleichgewichts, also z. B. für eine beim Siedepunkt gesättigte Salzlösung, ebenso für ein eutektisches Gemenge, ergiebt der thermodynamische Ansatz ohne jede Beschränkung in Bezug auf die Konzentration die Formel:

$$\left(\frac{d\vartheta}{dC_2}\right)_p : \left(\frac{d\vartheta^1}{dC_2}\right)_p = -\frac{r_2}{r_1}\frac{M_2}{M_1},$$

wo M_1 und M_2 die Massen der beiden Lösungsbestandteile, C_2 die Massen-Konzentration des zweiten, r_1 und r_2 die Wärmetönungen beim Übertritt der einzelnen Bestandteile in die Lösung, endlich die beiden Differentialquotienten die Änderung der Gleichgewichtstemperaturen mit der Konzentration in der Nähe des betrachteten ausgezeichneten Zustandes bedeuten. Messbar ist ferner die Wärmetönung beim gleichzeitigen Übertritt der beiden Bestandteile in die Lösung:

$$r_{1+2} = r_1 + \frac{M_2}{M_1} r_2;$$

man könnte danach r_1 und r_2 einzeln berechnen und vergleichen mit den Werten dieser Wärmetönungen bei der Aggregatzustandsänderung der reinen Bestandteile.

Verf. behandelt zahlenmässig die beim Siedepunkt gesättigte $NaCl$-Lösung und, mit Berücksichtigung eigener Messungen (**17**, 562), das eutektische Gemenge von Nitrobenzol und Äthylenbromid.

Für die Mischung völlig indifferenter Stoffe lässt sich, indem man die Wärmetönung unabhängig von der beliebig hohen Konzentration $= r_0$ setzt die Formel:

$$\log C = \frac{r_0}{R}\left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{\vartheta_0}\right)$$

für die Änderung der molekularen Konzentration C des Lösungsmittels mit der Temperatur herleiten. An seinen eigenen Messungen zeigt Verf., dass diese Formel den Gang der Kurven recht gut darstellt. *Wiedeburg.*

---

98. Über osmotischen Druck von A. H. Bucherer. (Wied. Ann. **64**, 549 bis 554. 1898). Auf Grund der Thatsache, dass die Dampfspannung einer Flüssigkeit durch einen äusseren Druck beeinflusst wird, leitet Verf. thermodynamisch die logarithmische Formel für die Dampfspannung einer Lösung ab, vergleicht sie mit den neuen Messungen von Dieterici (**26**, 179) an Dextrose-Lösungen und schliesst aus den Abweichungen, dass die Lösungen die Gesetze des osmotischen Druckes nicht befolgen. *Wiedeburg.*

---

99. Der Durchgang strahlender Wärme durch Gase bei verschiedenen Drucken von Ch. F. Brush. (Phil. Mag. (5) **45**, 31—42. 1898). Die Arbeit behandelt dieselben Erscheinungen, wie die kürzlich erschienene von Smolan (Ref. 103); Verf. begnügt sich aber damit, die quantitativen Verhältnisse des Wärmedurchgangs durch Gase bei veränderlichem Druck bis hin zu den äussersten Verdünnungen in relativem Masse festzulegen. Er giebt seine Beobachtungen, die sich auf Luft, Kohlenoxyd, Äthylen, Wasserstoff, Kohlensäure und ein Gemisch aus letzteren beiden erstrecken, sehr übersichtlich durch eine grosse Anzahl Kurven wieder. Sie zeigen, wie bei abnehmendem Druck die Geschwindigkeit des Wärmedurchgangs anfangs sinkt, infolge Abnahme der Konvektionsströmungen offenbar, denn bei sehr dünner Gasschicht ist dies Sinken viel geringer — dann für eine Reihe von Verdünnungen konstant bleibt, um dann weiter bis zu einem für den „Äther" geltenden Wert abzunehmen. Auf eine Darstellung der Beobachtungen durch Formeln, die für Smolan die Hauptsache war, verzichtet Verf., übrigens hebt er hervor, dass in denjenigen Verdünnungen, wo nach der kinetischen Gastheorie die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle gleich der Dicke der Gasschicht wird, die Erscheinung ihren Charakter in keiner Weise ändert.

Wiedeburg.

---

100. Über den Schmelzpunkt der Legierung von Aluminium und Antimon, die der Formel *AlSb* entspricht, von E. van Aubel (Jour. de Phys. (3) **7**, 223—224. 1898). Während *Al* bei 600° und *Sb* bei 440° schmilzt, ergab sich nach Versuchen von Heräus-Hanau mit reinen Stoffen der Schmelzpunkt der Legierung *AlSb* zu 1078—1080° C; sie ist danach als chemische Verbindung anzusehen, wird übrigens von feuchter Luft schnell zerstört. *Wiedeburg.*

---

101. Über die gefärbten Alkalihalogenide von E. Wiedemann und G. C. Schmidt (Wied. Ann. **64**, 78—91. 1898). Die Verf. halten ihre Ansicht (**18**, 529), dass die Färbung von Alkalihaloidsalzen unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen auf der Bildung von Subhaloiden beruhe, gegenüber den Einwänden von Kreutz (**23**, 562), Goldstein (**23**, 173) und Abegg (**25**, 191) aufrecht und stützen sie durch neue Versuche. Ein Eisengehalt kann nicht, wie Kreutz vermutet, die Ursache sein, da auch sorgfältigst gereinigte Salze die Färbung zeigen. Bei Chloriden liess sich nach tagelanger Bestrahlung stets deutlich alkalische Reaktion (mittels Phenolphtaleïn) und Chlorentwickelung (mittels Quecksilber) nachweisen. Ganz ähnliche Färbungen, wie unter den Kathodenstrahlen, erhalten die Haloide bei Erhitzung in den Dämpfen der Alkalimetalle (Giesel **23**, 561) und bei der Elektrolyse. Die nach verschiedenen Methoden gefärbten Salze zeigen im wesentlichen gleiche Eigenschaften, insbesondere entsprechen Absorption und Lichtempfindlichkeit demselben Teil des Spektrums; genau gleiche Beschaffenheit ist indes schon nach der verschiedenen Herstellungsweise nicht anzunehmen.

Die Ansicht von Elster und Geitel (**22**, 632), dass in den Salzen freies Alkalimetall vorhanden sei, ist von der der Verf. weniger verschieden, doch sprechen auch gegen sie manche Punkte. *Wiedeburg.*

---

102. Über eine neue Art von Strahlen; 1. und 2. Mitteilung. Weitere Beobachtungen über die Eigenschaften der X-Strahlen von W. C. Röntgen (Wied. Ann. **64**, 1—37. 1898). Es sei darauf hingewiesen, dass die grundlegenden Arbeiten über die X-Strahlen jetzt an leicht zugänglicher Stelle vereinigt abgedruckt sind. *Wiedeburg.*

---

103. Über Wärmeleitung in verdünnten Gasen von M. Smoluchowski Ritter von Smolan (Wied. Ann. **64**, 101—130. 1898). Schon Kundt und Warburg hatten darauf hingewiesen, dass das nach den üblichen Formeln berechnete Wärmeleitvermögen der Gase bei starker Verdünnung derselben immer kleiner wird, während es sich sonst (in Übereinstimmung mit der kinetischen Theorie) vom Druck unabhängig zeigt. Das ganz analoge Verhalten des Reibungskoëffizienten erklärt man aus der Annahme, dass an der Grenze zwischen Gas und Wand eine endliche Differenz der Geschwindigkeit besteht mit einem dem Druck umgekehrt proportionalen „Gleitungskoëffizienten". Verf. zeigt durch genaue Versuche, dass sich die entsprechende Auffassung auch für die Wärmeleitung durchführen lässt: an der Grenzfläche Gas—Wand besteht ein endlicher Temperatursprung, der unter sonst gleichen Verhältnissen dem Gasdruck p umgekehrt proportional ist. Der Temperatursprungkoëffizient γ, definiert durch die (Poissonsche) Grenzbedingung $\gamma \frac{\partial \vartheta}{\partial n} = \vartheta - \vartheta'$, wo n die Normale der Grenzfläche, an der der Sprung

$\vartheta - \vartheta'$ besteht, ergab sich zu $0{\cdot}0000171 \cdot \frac{760}{p}$ cm für Luft und $0{\cdot}000129 \cdot \frac{760}{p}$ cm für Wasserstoff. Der Temperatursprung betrug z. B. für H von 1 mm Druck in einem der Apparate (mit dünner Gasschicht) ein Viertel der ganzen Temperaturdifferenz, etwa 7°.

(Die Erscheinungen bieten eine gewisse formale Analogie mit denen der galvanischen Polarisation: der Wärmestrom von der einen Wand zur anderen hängt erstens ab von dem (konstanten) „thermischen Widerstand" des Gases, sowie ferner von dem dem Potentialsprung an den Elektroden entsprechenden Temperatursprung an beiden Grenzflächen, der um so mehr merklich ist, je verdünnter das Gas. Man wird die früher schon einmal diskutierte Möglichkeit, dass allgemein bei der Wärmeleitung an der Grenze zweier Körper ein Temperatursprung auftritt, im Auge behalten müssen.) *Wiedeburg.*

---

104. Über ein Gesetz der Elektrizitätserregung von A. Coehn (Wied. Ann. **64**, 217—232. 1898). Das allgemeine Problem der Berührungselektrizität erfordert die Beantwortung der Frage: Von welchen chemischen oder physikalischen Eigenschaften zweier einander berührender Körper hängen die qualitativen und quantitativen Verhältnisse der Elektrizitätserregung ab, die sich bei der Berührung beider zeigt? Im Fall leitender Körper (Metalle mit Elektrolyten und letztere miteinander), also für die Erscheinungen der Strömungselektrizität, des Galvanismus, giebt Nernsts osmotische Theorie eine Beantwortung dieser Frage. Verf. sucht nun für den Fall der Berührung, bezw. Reibung von Isolatoren, für die Erscheinungen der Verschiebungselektrizität, des Guerickismus nach Boltzmanns Bezeichnung, das Problem seiner Lösung näher zu führen, indem er den Satz aufstellt: „Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante laden sich positiv bei der Berührung mit Stoffen von niederer Dielektrizitätskonstante". Ältere und neuere Feststellungen der Spannungsreihe bei der Reibung fester Isolatoren mit Wolle u. s. w. machen diesen Satz wahrscheinlich, ebenso Versuche von Faraday mit der Dampfelektrisiermaschine (Reibung von festen und flüssigen Isolatoren aneinander). Eingehender lässt er sich prüfen an den Erscheinungen der elektrischen Fortführung schlechtleitender Flüssigkeiten und in solchen suspendierter fester Teilchen in Kapillarröhren. Aus der Fortführungsrichtung lässt sich auf den Sinn schliessen, in dem die Rohrwand (bezw. die festen Teilchen) und die Flüssigkeit bei ihrer Berührung elektrisiert werden. Die Versuche von Quincke und solche von Coehn selbst ergeben mit wenigen unwesentlichen Ausnahmen Bestätigung des obigen Satzes, der als ein erster Versuch, über die bezeichnete Frage etwas auszusagen, sicherlich grosse Beachtung verdient. *Wiedeburg.*

---

105. Über das Brechungsvermögen des mit Flüssigkeiten getränkten Hydrophans von Johann Stschegleayew (Wied. Ann. **64**, 325—332. 1898). Getränkter Hydrophan verhält sich optisch wie eine Mischung oder Lösung, deren Brechungsexponent nach der Landoltschen Mischungsformel zu berechnen ist; als Brechungsexponent des Hydrophans selbst ergab sich in zwei Fällen für Natriumlicht 1·4564, bezw. 1·4584. *Wiedeburg.*

---

106. Rotationsdispersion und Temperaturkoëffizient des Quarzes von E. Gumlich (W. A. **64**, 333—359. 1898). Die in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt mit einem Halbschattenapparat durchgeführten Präzisionsmessungen ergeben folgendes: Der Drehungswinkel φ für 1 mm Dicke bei 20° lässt sich als Funktion der Wellenlänge λ im sichtbaren Spektrum darstellen durch die Formel:

$$\varphi = \frac{7{\cdot}10014}{10^6\lambda^2} + \frac{0{\cdot}157392}{10^{12}.\lambda^4} - \frac{0{\cdot}0013039}{10^{18}\lambda^6}$$

mit einer Unsicherheit von 0·005 bis 0·01°.

Zieht man die anderweit bestimmten Drehungen im Infrarot und Ultraviolett mit heran, so gilt für das ganze Spektralgebiet von 0·002 mm bis 0·0002 mm die Formel:

$$\varphi = \frac{7{\cdot}08114}{10^6\lambda^2} + \frac{0{\cdot}173321}{10^{12}\lambda^4} - \frac{0{\cdot}0056761}{10^{18}\lambda^6} + \frac{0{\cdot}00042255}{10^{24}\lambda^8} - \frac{0{\cdot}0000075338}{10^{30}\lambda^{10}}.$$

Als Funktion der Temperatur t lässt sich φ im sichtbaren Spektrum zwischen 0° und 100° darstellen durch die Formel:

$$\varphi_t = \varphi_0 (1 + 0{\cdot}0_5141\, t + 0{\cdot}0_6195\, t^2);$$

in der Nähe von 20° gilt genau genug:

$$\varphi_{20} = \varphi_t (1 + 0{\cdot}0_5 14\, (20° - t°)).$$

Wiedeburg.

---

107. Die optischen Konstanten des Natriums von P. Drude (Wied. Ann. **64**, 159—162. 1898). Aus den Reflexionseigenschaften der Oberfläche einer unter verdünntem Wasserstoff geschmolzenen Natriummasse berechnet sich für Natriumlicht

der Brechungsindex zu $n = 0{\cdot}0045$,

der Absorptionsindex zu $k = 580$.

Dieser, allerdings ziemlich unsichere Wert von n ist der kleinste bisher beobachtete; für die flüssige Legierung NaK hatte sich früher auf gleiche Weise ergeben $n = 0{\cdot}123$. *Wiedeburg.*

---

108. Hilfseinrichtung für die Erzeugung eines konstant temperierten Warmwasserstromes von C. Pulfrich (Ztschr. f. Instrumentenk. **18**, 49—52. 1898). — **Über einen Natriumbrenner für Laboratoriumszwecke** von dems., ebenda 52. Auf die Beschreibung der beiden für die experimentelle Praxis wertvollen Hilfsapparate sei hier hingewiesen. Der erstere benutzt den Strom der Wasserleitung, dessen Geschwindigkeit durch eine einfache Druckhöhenregulation beliebig gleichmässig erhalten werden kann, während seine Temperatur dadurch sehr genau (auf Zehntelgrade) reguliert wird, dass er ein langes angeheiztes Spiralrohr zu durchlaufen hat. *Wiedeburg.*

---

109. Bemerkung zu der Abhandlung: „Die Diffusionskonstanten einiger Metalle in Quecksilber“ von G. Meyer (Wied. Ann. **64**, 752—753. 1898). Die von Ostwald in einem Referat (**24**, 530) geäusserte Vermutung, die Diffusionskonstanten seien den Quadratwurzeln aus den Atomgewichten umgekehrt proportional, erscheint dem Verf. nicht zutreffend; eher könnte umgekehrte Proportionalität mit dem spezifischen Gewicht bestehen, denn die entsprechenden Produkte haben für *Zn, Cd, Pb, Au* die Werte 14·8, 13·6, 15·5, 13·9.

Wiedeburg.

---

110. Über die Bestimmung des Diffusionskoëffizienten nach der elektrolytischen Methode von H. F. Weber von W. Seitz (Wied. Ann. **64**, 759—777. 1898). In dankenswerter Weise hat sich Verf. der Aufgabe unterzogen, diejenige Methode zur Bestimmung des Diffusionskoëffizienten allgemeiner zu prüfen, die seinerzeit von H. F. Weber nur für $ZnSO_4$ in Anwendung gebracht war: die Lösung örtlich ungleicher Konzentration ist oben und unten von einer Platte *Zn* begrenzt; aus der zeitlichen Veränderlichkeit, die die Potentialdifferenz zwischen diesen beiden Zinkplatten zeigt, lässt sich auf die Stärke der Diffusion schliessen. Wählt man die Höhe der Lösung recht gering (0,5 cm), so genügt es, ungleiche Konzentrations-Verteilung dadurch herzustellen, dass man einen Strom (0,1 Amp.) einige Stunden lang hindurch schickt; einige Stunden nach dessen Öffnung beginnt die Beobachtung des Abfalls der Potentialdifferenz, die wiederum nur einige Stunden fortgesetzt zu werden braucht; dadurch ist die genügende Konstanterhaltung der Temperatur sehr erleichtert.

Es zeigt sich nun, dass eine Beobachtung der Diffusion nach dieser Methode für Blei-, Silber-, Nickel-, Zinn-Salze zwischen den entsprechenden Metallen, auch wenn diese sehr rein, unmöglich war; stets zeigten die Platten eine merkliche und dazu sehr veränderliche „Polarisation", die den Einfluss der Diffusion verdeckte. Auch für Zink und Kadmium gelang es nicht, diese Polarisation ganz zu beseitigen, sie liess sich aber immerhin so weit als Korrektion in Rechnung ziehen, dass eine jede Versuchsreihe genügende Konstanz des Diffusionskoëffizienten ergab. Es zeigte sich also dasselbe, was auch die Versuche von Salomon (**24**, 55 und **25**, 365) über den Reststrom ergeben haben: die zwischen den Metallplatten thatsächlich beobachtete Potentialdifferenz hängt nicht nur von den Konzentrationen des Metallsalzes ab, sondern auch noch von andern unkontrollierbaren Umständen; bei amalgamierten Zinkplatten wäre vielleicht eine Erklärung nach Des Coudres (**15**, 699) möglich.

Im folgenden sind die Mittelwerte der Diffusionskoëffizienten K zusammengestellt, die Seitz ermittelt hat:

Salz	Konzentr.	Temp.	K in cm²/Tag.
Zinksulfat	0,312 gcm^{-3}	17·91°	0·2082
„	„	— 0·10°	0·1162
„	1-norm.	14·77	0·2355
Zinkacetat	2 „	18·05	0·2095
„	„	0·035	0·1194
Zinkformiat	$^1/_2$ „	19·04	0·4654
Kadmiumsulfat	2 „	19·04	0·2456

Wiedeburg.

---

111. Neue Grundlagen für die Werte der Leitvermögen von Elektrolyten von F. Kohlrausch, L. Holborn und H. Diesselhorst (Wied. Ann. **64**, 417 bis 455. 1898). Die Werte der Leitvermögen von Elektrolyten werden meistens — im Anschluss an die Arbeiten von Kohlrausch und Grotrian (1874) — auf Quecksilber von 0° als Einheit bezogen; es empfiehlt sich aber, auch hier das absolute Masssystem einzuführen; da nun die bisherigen Grundlagen der Messungen besonders mit Rücksicht auf die Definition der Temperaturskala einer Korrektion bedürfen, so haben die Verf. sich bemüht, einerseits neue Grundlagen herzustellen, nämlich eine Anzahl von Normalflüssigkeiten bekannten Leitver-

mögens anzugeben, andererseits die Faktoren zu bezeichnen, durch die die bisher veröffentlichten Leitvermögen auf das absolute Mass umgerechnet werden können.

Das Leitvermögen Eins soll der Körper haben, dessen Centimeterwürfel den Widerstand 1 Ohm besitzt. Ein prismatischer Körper von l cm Länge, q cm² Querschnitt und w Ohm Widerstand hat also das Leitvermögen:

$$\varkappa = \frac{l}{q}\,\frac{1}{w}.$$

Quecksilber von 0° hat also $\varkappa = 10630$; die bestleitenden Lösungen einbasischer starker Säuren stellen bei 38—40° die Einheit dar. Bei Zimmertemperatur hat die Akkumulatorschwefelsäure etwa 0·7, gesättigte Kupfersulfatlösung gegen $^1/_{20}$ gesättigte Kochsalzlösung etwa $^1/_5$, gutes destilliertes Wasser etwa 10^{-6}.

t	H_2SO_4 (bei 18° max.) $\varkappa$		$MgSO_4$ (bei 18° max.) $\varkappa$		$NaCl$ (bei $t°$ gesättigt) $\varkappa$	
0°	0·5184		0·02877		0·1345	
		120		102		41
1	0·5304		0·02979		0·1386	
		121		104		41
2	0·5425		0·03083		0·1427	
		122		105		42
3	0·5547		0·03188		0·1469	
		122		106		43
4	0·5669		0·03294		0·1512	
		123		108		43
5	0·5792		0·03402		0·1555	
		123		110		44
6	0·5915		0·03512		0·1599	
		123		111		44
7	0·6038		0·03623		0·1643	
		123		112		45
8	0·6161		0·03735		0·1688	
		124		114		46
9	0·6285		0·03849		0·1734	
		123		114		45
10	0·6408		0·03963		0·1779	
		124		116		47
11	0·6532		0·04079		0·1826	
		124		118		46
12	0·6656		0·04197		0·1872	
		124		118		47
13	0·6780		0·04315		0·1919	
		124		119		47_7
14	0·6904		0·04434		$0{\cdot}1966_7$	
		124		121		47_9
15	0·7028		0·04555		$0{\cdot}2014_6$	
		123		121		48_2
16	0·7151		0·04676		$0{\cdot}2062_9$	
		124		123		48_6
17	0·7275		0·04799		$0{\cdot}2111_5$	
		123		123		49_0
18	0·7398		0·04922		$0{\cdot}2160_5$	
		124		124		49_4
19	0·7522		0·05046		$0{\cdot}2209_9$	
		123		125		49_7
20	0·7645		0·05171		$0{\cdot}2259_6$	
		123		126		50_0
21	0·7768		0·05297		$0{\cdot}2309_6$	
		122		127		50_4
22	0·7890		0·05424		$0{\cdot}2360_0$	
		123		127		51
23	0·8013		0·05551		0·2411	
		122		128		51
24	0·8135		0·05679		0·2462	
		122		129		51
25	0·8257		0·05808		0·2513	
		121		129		52
26	0·8378		0·05937		0·2565	
		121		130		51
27	0·8499		0·06067		0·2616	
		121		130		53
28	0·8620		0·06197		0·2669	
		120		131		52
29	0·8740		0·06328		0·2721	
		120		131		53
30	0·8860		0·06459		0·2774	
		120		132		53
31	0·8980		0·06591		0·2827	
		119		132		53
32	0·9099		0·06723		0·2880	
		118		132		53
33	0·9217		0·06855		0·2933	
		118		133		54
34	0·9335		0·06988		0·2987	
		118		133		54
35	0·9453		0·07121		0·3041	
		117		133		54
36	0·9570		0·07254		0·3095	

Der spezifische Widerstand der Normalflüssigkeiten wurde in der Wheatstoneschen Brücke mit Wechselströmen und Telephon nach dem Horsfordschen Prinzip bestimmt: die Widerstandsänderung bei gemessener Verschiebung der in einem gut cylindrischen Rohr beweglichen platinierten Elektrode mittels eines vorgeschalteten Rheostaten kompensiert. Im Anschluss hieran wurde die Widerstandskapazität verschiedener alter und neuer Gefässe mit festen Elektroden ermittelt. Als bestleitende Schwefelsäure ergab sich eine, die bei 18° das spezifische Gewicht $s = 1{\cdot}223$ und das Leitvermögen $\varkappa = 0{\cdot}7398$ hat (7·5 g Äq./Liter); $MgSO_4$-Lösung hat bei 18° das Maximum $\varkappa = 0{\cdot}04922$ für $s = 1{\cdot}190$ (3·44 g Äq./Lit.); im übrigen dienten als Normalflüssigkeiten noch gesättigte Lösung von $NaCl$, sowie 1-, $^1/_{10}$-, $^1/_{50}$-, $^1/_{100}$-normale Lösungen von KCl; die Änderungen, die das $\varkappa$ all' dieser Lösungen mit der Temperatur erfährt, wurden durch Beobachtungen bei 0°, 9°, 18°,

t	KCl normal $\varkappa$		KCl $^1/_{10}$-normal $\varkappa$		KCl $^1/_{50}$-normal $\varkappa$		KCl $^1/_{100}$-normal $\varkappa$	
0°	0·06541	172	0·00715	21	0·001521	45	0·000776	24
1	0·06713	173	0·00736	21	0·001566	46	0·000800	24
2	0·06886	175	0·00757	22	0·001612	47	0·000824	24
3	0·07061	176	0·00779	21	0·001659	46	0·000848	24
4	0·07237	177	0·00800	22	0·001705	47	0·000872	24
5	0·07414	179	0·00822	22	0·001752	48	0·000896	25
6	0·07593	180	0·00844	22	0·001800	48	0·000921	24
7	0·07773	181	0·00866	22	0·001848	48	0·000945	25
8	0·07954	182	0·00888	23	0·001896	49	0·000970	25
9	0·08136	183	0·00911	22	0·001945	49	0·000995	25
10	0·08319	185	0·00933	23	0·001994	49	0·001020	25
11	0·08504	185	0·00956	23	0·002043	50	0·001045	25
12	0·08689	187	0·00979	23	0·002093	49	0·001070	25
13	0·08876	187	0·01002	23	0·002142	51	0·001095	26
14	0·09063	189	0·01025	23	0·002193	50	0·001121	26
15	0·09252	189	0·01048	24	0·002243	51	0·001147	26
16	0·09441	190	0·01072	23	0·002294	51	0·001173	26
17	0·09631	191	0·01095	24	0·002345	52	0·001199	26
18	0·09822	192	0·01119	24	0·002397	52	0·001225	26
19	0·10014	193	0·01143	24	0·002449	52	0·001251	27
20	0·10207	193	0·01167	24	0·002501	52	0·001278	27
21	0·10400	194	0·01191	24	0·002553	53	0·001305	27
22	0·10594	195	0·01215	24	0·002606	53	0·001332	27
23	0·10789	195	0·01239	25	0·002659	53	0·001359	27
24	0·10984	196	0·01264	24	0·002712	53	0·001386	27
25	0·11180	197	0·01288	25	0·002765	54	0·001413	28
26	0·11377	197	0·01313	24	0·002819	54	0·001441	27
27	0·11574		0·01337	25	0·002873	54	0·001468	28
28			0·01362	25	0·002927	54	0·001496	28
29			0·01387	25	0·002981	55	0·001524	28
30			0·01412	25	0·003036	55	0·001552	29
31			0·01437	25	0·003091	55	0·001581	28
32			0·01462	26	0·003146	55	0·001609	29
33			0·01488	25	0·003201	55	0·001638	29
34			0·01513	26	0·003256	56	0·001667	
35			0·01539	25	0·003312	56		
36			0·01564		0·003368			

27°, 36° bestimmt. Danach sind die Leitvermögen dieser sieben Normalflüssigkeiten zwischen 0° und 36° von Grad zu Grad in vorstehender Tabelle (S. 747—748) berechnet, die also für die Zukunft die Grundlage von Leitfähigkeitsbestimmungen nach absolutem Mass bilden soll.

Eingehend werden die alten grundlegenden Messungen von Kohlrausch und Grotrian und Kohlrausch allein besprochen mit Rücksicht auf die Korrektionen, die wegen der Fehler der Widerstandskapazität, der benutzten Widerstandseinheit, der Temperaturskala und wegen etwaigen Einflusses der Polarisation (M. Wien **20,** 642) anzubringen sind. Danach ergiebt sich, dass es zur Korrektion der damaligen Angaben bei gleichzeitiger Umrechnung auf das neue Mass genügt, statt 10630 im Mittel den Faktor 10690 anzuwenden. Die zahlreichen späteren Messungen anderer haben Korrektionen zu erfahren, die unter gewissen Voraussetzungen sich angeben lassen; der Umrechnungsfaktor schwankt nur zwischen 10660 und 10780; das ganze bisher vorliegende Beobachtungsmaterial soll, in dieser Weise umgerechnet, demnächst veröffentlicht werden. Für die Berechnung des „molekularen" Leitvermögens wird noch der Vorschlag gemacht, die Konzentration nicht nach g-Mol im Liter, sondern im Kubikcentimeter anzugeben. *Wiedeburg.*

---

112. Über die Durchlässigkeit einiger Flüssigkeiten für Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge von H. Rubens und E. Aschkinass (Wied. Ann. **64,** 602—605. 1898). Für die längsten jetzt bekannten Wärmewellen (von 0·024 mm Wellenlänge) erweist sich von mehreren Flüssigkeiten Benzol am durchlässigsten, auch Schwefelkohlenstoff noch gut durchlässig, wenig dagegen Xylol, Phenol, Äthylalkohol, sehr wenig Wasser; Eintritt der *OH*-Gruppe bewirkt also auch hier, wie in anderen Spektralgebieten, starke Vermehrung der Absorption. *Wiedeburg.*

---

113. Über die latente Verdampfungswärme (*L* oder) *ldw.* Über die Expansion, auch mit Bezug auf die latente Dampfwärme von J. A. Groshans (Wied. Ann. **64,** 778—793. 1898). Für das spezifische Dampfvolumen V einer Flüssigkeit vom Molekulargewicht A bei der (absoluten) Siedetemperatur T unter Atmosphärendruck gilt die Formel:

$$V.A = 81{\cdot}78.T.$$

Die „Troutonsche Regel" für die Verdampfungswärme L besagt in ganz ähnlicher Weise:

$$L.A = 21{\cdot}139.\sqrt{a}.T,$$

wo $a = 1$ oder $= 1{\cdot}5$.

Kombination beider Formeln giebt:

$$\frac{V}{L} = \frac{3{\cdot}8687}{\sqrt{a}},$$

so dass (innerhalb jeder der beiden Gruppen mit gleichem a) V und L proportional sind. (Das heisst also, dass die bei der Verdampfung geleistete äussere Arbeit immer denselben Bruchteil der Verdampfungswärme ausmacht.) Nimmt man noch die vom Verf. (**24,** 379) aufgestellte Formel:

$$T = \frac{A}{B} \cdot 27{\cdot}8\sqrt{x}$$

hinzu, wo B die Atomsumme bedeutet, und x (im allgemeinen) zur Reihe der ganzen Zahlen gehört, so erhält man die Formeln:

$$V.B = 2273{\cdot}6\ \sqrt{x},$$

und:

$$L.B = 587{\cdot}69\ \sqrt{a}\ \sqrt{x}.$$

Verf. zeigt an Beispielen, dass diese Formeln mit der Erfahrung übereinstimmende Resultate geben.

Das vom Verf. aufgestellte Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen (**22**, 641) gilt vielleicht strenger, wenn man jede der beiden durch den Wert a unterschiedenen Stoffgruppen für sich betrachtet.

Für das einem Kubikcentimeter Flüssigkeit entsprechende Dampfvolumen $V' = V.d$, wenn d die Dichte der Flüssigkeit beim Siedepunkt, gilt:

$$V'.B = 2273{\cdot}6.d.\sqrt{x};$$

Da nun Verf. gezeigt hat (**25**, 377), dass $V'.\sqrt{x}$ wenigstens in gewissem Umfang eine Konstante ist, so gilt auch:

$$\frac{d.x}{B} = y \text{ konstant};$$

Für die Grösse V', die auch als „Expansion" bezeichnet werden kann, hat man also den Ausdruck:

$$V' = 2273{\cdot}6 \cdot \frac{y}{\sqrt{x}} = \frac{568{\cdot}4}{\sqrt{x}}.$$

Die Expansionen der Alkylhalogene fügen sich thatsächlich in das Schema (mit x von 2 bis 6).

Die etwas ungewöhnliche Bezeichnungsweise des Verf. ist im Vorstehenden vereinfacht. *Wiedeburg.*

---

114. Über Schmelzpunkterhöhung durch Druck und den kontinuierlichen Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand von A. Heydweiller (Wied. Ann. **64**, 725—734. 1898). Die zu untersuchende Substanz wird in einer starkwandigen Kapillare eingeschmolzen und zeigt dann bei Erwärmung die durch die innere Drucksteigerung bewirkte Erhöhung der Schmelztemperatur (vergl. de Visser **13**, 139). Es liessen sich so Erhöhungen der Schmelztemperatur um bedeutende Beträge, bis zu 70°, beobachten. Im Gegensatz zu den Angaben von Damien (**8**, 431) und Demerliac (**23**, 360) war kein Maximum der Schmelztemperatur nachzuweisen, das die Erreichung eines fest-flüssigen kritischen Zustandes angedeutet hätte. Bei Menthol liess sich indess eine Erscheinung beobachten, die etwas dem Ähnliches bietet; entsprechend einem die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes zeigenden Versuch (Nernst, Theor. Chem. 59) wurde von einer mit Menthol gefüllten Röhre der obere Teil erwärmt, der untere auf 10° gehalten; es bestand dann ein ganz kontinuierlicher Übergang zwischen flüssigem und wasserhell-festem Stoff. Jedoch gehen allmählich beide von selbst in eine zweite milchig-feste Modifikation des Menthols über (vergl. dazu Dahms **17**, 562). *Wiedeburg.*

---

115. Über die Beziehung zwischen Fluorescenz und Aktinoelektrizität von G. C. Schmidt (Wied. Ann. **64**, 708—724. 1898). Es handelt sich um Entscheidung darüber, ob der von Wiedemann und Schmidt (**18**, 529) vermutete Zusammenhang zwischen lichtelektrischer Empfindlichkeit, Fluorescenzfähigkeit und Ionisierung thatsächlich besteht. Quantitative Bestimmungen der lichtelektrischen

Empfindlichkeit wurden nach der Methode des aktinoelektrischen Stromes ausgeführt. Während die Erscheinungen bei flüssigen Lösungen von Fuchsin die Ionisierung als massgebend vermuten lassen, ist bei anderen fluorescierenden Stoffen (Methylviolett, Eosin u. s. w.) ein einfacher Zusammenhang nicht zu erkennen. „Auch bei einheitlichen festen Körpern und festen Lösungen gehen Fluorescenz und Aktinoelektrizität nicht parallel. Mit Ausnahme von Uran und Thorium und deren Verbindungen sind alle Körper, soweit sie das ultraviolette Licht absorbieren, bei hohen Potentialen lichtelektrisch empfindlich." Die genannten Metalle und deren Verbindungen zerstreuen die positive Elektrizität ebensogut, wie die negative.

Wiedeburg.

---

116. Beziehung zwischen den charakteristischen Gesetzen der vollkommenen Gase von G. Bakker (Journ. de Phys. (3) **7**, 152—154. 1898). Der Inhalt deckt sich mit dem einiger Aufsätze des Verfassers in dieser Zeitschrift **14**, 671; **17**, 171.

Wiedeburg.

---

117. Über die Konstitution der eutektischen Legierungen von G. Charpy (Journ. de Phys. (3) **7**, 145—151. 1898). Mikroskopische Untersuchung zeigt die eutektischen Legierungen als einfache Gemenge ihrer Bestandteile, wenn auch mit so feiner Verteilung derselben, dass der äussere Eindruck eines homogenen Körpers entsteht.

Wiedeburg.

---

118. Die absolute Temperatur von K. Schreber (Wied. Ann. **64**, 163—185. 1898). — **Bemerkungen über die absolute Temperatur** von F. Auerbach (ebenda 754—758. 1898). Bei der jetzt üblichen Temperaturskala sind die Temperaturzahlen t den Drucken p, die ein vollkommenes Gas, bezw. Wasserstoff bei verschiedenem Wärmezustand, aber konstantem Volum zeigt, arithmetisch zugeordnet auf Grund der Gleichung:

$$p_1 - p_2 = \alpha p_0 (t_1 - t_2);$$

die jetzt sogenannte absolute Temperatur T ist dann definiert durch:

$$p = \alpha p_0 T.$$

Nach einem alten Vorschlag von Dalton kann man eine andere Skala ϑ definieren, auf Grund geometrischer Zuordnung[1]):

$$\frac{p_1}{p_2} = e^{\beta(\vartheta_1 - \vartheta_2)}.$$

Führt man diese in die thermodynamischen Formeln ein, so findet man zwischen der in einem Carnotschen Kreisprozess bei ϑ_1 aufgenommenen und der bei ϑ_2 abgegebenen Wärmemenge Q_1, bezw. Q_2 die Beziehung:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = e^{\beta(\vartheta_1 - \vartheta_2)}.$$

Diese ϑ-Skala hat also die Eigenschaft, dass der Wirkungsgrad eines solchen Kreisprozesses für jeden Grad Temperaturdifferenz unabhängig von dessen Lage in der Skala derselbe ist, (was für die T-Skala nicht gilt, weil hier: $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$ — eine Eigenschaft, die W. Thomson bei seiner ersten Anregung einer absoluten Skala (1848) als wünschenswert bezeichnete.

---

[1]) Der Klarheit wegen etwas andere Bezeichnungsweise als im Original.

Schreber sieht nun diejenige ϑ-Skala als die wahrhaft absolute an, bei der auch die Konstante β, also die Gradlänge ohne jeden Bezug auf eine bestimmte thermometrische Substanz rein thermodynamisch definiert wird: es soll $\vartheta_1 - \vartheta_2 = 1$ sein, wenn mit dem Übergang der Wärmeeinheit zwischen diesen beiden Temperaturen zugleich die Umsetzung der Wärmeeinheit in Arbeit verknüpft ist, wenn also $Q_1 = 2\,Q_2$; danach ist zu setzen:

$$\beta = \log_e 2 = 0{\cdot}69315.$$

Für praktische Verhältnisse würde man besser den zweihundertsten Teil eines solchen absoluten Grades als Einheit wählen; er würde dann seiner Länge nach zwischen dem Celsius- und dem Réaumurgrad liegen.

In einer Tabelle zeigt der Verf., wie sich eine Anzahl bestimmter Temperaturen (Schmelzpunkte u. s. w.) in den verschiedenen Skalen zahlenmässig darstellen; wird für die „wahrhaft absolute" Skala der Schmelzpunkt des Eises zum Nullpunkt genommen, so ist z. B. in dieser Skala die kritische Temperatur des Wasserstoffes $-3{\cdot}23°$, der Schmelzpunkt des Iridiums $+3{\cdot}18°$.

Schliesslich werden einige bekannte thermodynamische Formeln unter Anwendung der neuen Skala abgeleitet (man würde die Umformung sehr leicht erhalten, wenn man in den jetzt üblichen Formeln die jetzt sog. absolute Temperatur T durch die neue ϑ ersetzt auf Grund der Beziehung $T = ce^{\beta\vartheta}$, wo c eine willkürliche Konstante, die in der eben erwähnten Schreberschen Tabelle $= 273$ gesetzt ist.)

Gegen die Schreberschen Ausführungen wendet sich Auerbach, der der geometrischen Skala das Vorrecht einer „absoluten" der arithmetischen gegenüber bestreitet und seinerseits vorschlägt, die arithmetische insofern abzuändern, dass man als 1° diejenige Temperatursteigerung bezeichnet, welche 1 g Wasser durch Zuführung und vollständige Umsetzung der Arbeitseinheit (*erg*) erfährt; es würden diese neuen Grade zu den jetzt gebräuchlichen sich verhalten, wie 1 zum mechanischen Wärmeäquivalent $42{\cdot}10^6$; für die Praxis wäre also das Millionfache dieser neuen absoluten Grade geeigneter.

(Auch Ref. möchte sich für die prinzipielle Beibehaltung der arithmetischen Skala aussprechen, schon weil dadurch die Grössen gleicher Kategorie p und T einander proportional erscheinen, vergl. dazu Mach, Wärmelehre, 340, und, was die erste Definition Thomsons anlangt, die Ausführungen des Ref. in Wied. Ann. **64,** 530 Anm.) *Wiedeburg.*

---

119. Die Überführungszahlen von *Zn*- und *Cd*-Salzen in sehr verdünnten Lösungen von G. Kümmell (Wied. Ann. **64,** 655—679. 1898). Um Überführungszahlen der durch ihre Neigung zur Bildung von Ionenkomplexen sich auszeichnenden *Zn*- und *Cd*-Salze in sehr verdünnten Lösungen (unterhalb 0·05-normal) einwandfrei zu bestimmen, musste zunächst die Ursache des häufigen Auftretens von Hydroxyd neben Wasserstoff an der Kathode ermittelt werden. Sie fand sich in dem Vorhandensein von Alkali in der Lösung, das schon in geringen, aus dem Glas der Gefässe gelösten Spuren in dieser Weise die Elektrolyse beeinflusst, ebenso wie gelöster und (in *Pt* oder *Ni*) okkludierter Sauerstoff. Primäre Wasserzersetzung ist auch deswegen nicht anzunehmen, weil die Metallabscheidung dem Faradayschen Gesetz genügend entsprach.

Im Konzentrationsbereich von 0·01 bis 0·002-normal ergaben sich für die (durch Feststellung des Halogens ermittelten) Überführungszahlen n des Anions folgende Werte:

$ZnCl_2$ 0·603	$ZnBr_2$ 0·600	ZnJ_2 0·589
$CdCl_2$ 0·576	$CdBr_2$ 0·584	CdJ_2 0·552

Kontrolliert und genügend bestätigt wurden diese für die Chloride wenigstens durch relative Messung der elektromotorischen Kräfte von Konzentrationselementen, die das betreffende Salz in Lösung enthalten, und deren Elektroden einmal in Bezug auf das Kation, das andere Mal in Bezug auf das Anion umkehrbar sind. Nach der Helmholtzschen Theorie ist das Verhältnis der elektromotorischen Kräfte zweier solcher zusammengehöriger Elemente $= \frac{n}{1-n}$.

Auch hier war es unbedingt notwendig, mit luftfreien Lösungen zu arbeiten. Ein Vergleich mit den Grenzwerten des molekularen Leitvermögens und mit den von Hittorf und Bein gegebenen Werten von n zeigt im allgemeinen Übereinstimmung, wenn auch wohl bei CdJ_2 der Grenzwert von n noch nicht erreicht ist; für die Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen in unendlicher Verdünnung findet sich Cd 46, Zn 43.10^{-7}.

Bei den Sulfaten lassen sich die quantitativen Verhältnisse durch die (besonders bei Zn starke) sekundäre Bildung von basischem Salz erklären, die Werte für n sind: $ZnSO_4$ 0·664 $CdSO_4$ 0·619.
Kontrolle durch Messung der Konzentrationselemente war der sekundären Vorgänge wegen nur bei Cd möglich. Vergleich mit den molekularen Leitfähigkeiten führt zur Annahme, dass hier bei den Sulfaten erst recht noch Ionenkomplexe vorhanden sind, der Grenzwert von n darum noch nicht erreicht ist. *Wiedeburg.*

---

120. Über eine neue Thermosäule von H. Rubens (Zeitschr. f. Instrumentenkunde **18**, 65—69. 1898). Nach Art der Bolometer besitzen die wirksamen Teile dieser Thermosäule sehr geringe Masse bei verhältnismässig grosser auffangender Fläche: 0·1 bis 0·15 mm dicke Drähte von Konstanten und Eisen sind verwendet, die Lötstellen, deren 20 gleichnamige linear dicht übereinander liegen, zu kleinen Scheibchen von 0·5 bis 0·8 mm Durchmesser ausgehämmert. Die Säule ist darum sehr empfindlich — eine Kerze in 10 m Entfernung ergab mit einem empfindlichen Galvanometer einen Ausschlag von mindestens 20 mm — und folgt zugleich den äusseren Einflüssen sehr schnell, beides Vorteile den Säulen älterer Konstruktion gegenüber. *Wiedeburg.*

---

121. Prüfungsbestimmungen für Thermometer, erlassen von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt. (Zeitschr. f. Instrumentenkunde **18**, 76—85. 1898). Auf die neuen, sehr ausführlichen Bestimmungen, die jetzt an Stelle der 1888 erlassenen (**2**, 983) getreten sind, sei hier hingewiesen. *Wiedeburg.*

---

122. Theorie der magneto-optischen Erscheinungen und des Hall-Effektes von C. H. Wind, Verhand. K. A. v. W. Amsterdam (1) **5**, Nr. 3, 1—91. 1896; Archives Neerl. (2) I, 119—216. 1897; Physical Review **6**, Nr. 30 u. 31 (Jan. und Febr. 1898).

Der Verf. zeigt, dass wenn folgende Beziehung angenommen wird zwischen der elektrischen Kraft F und der elektrischen Strömung E (Vektornotation):

$$F = \frac{1}{p} E - q(N.E), \qquad (1)$$

wo N eine konstante äussere magnetischer Kraft bedeutet, und p und q komplexe Konstanten sind, dass dann zusammen mit den ursprünglichen Maxwellschen Gleichungen ein Erklärungssystem gewonnen wird, aus welchem sowohl der Hall-Effekt wie auch die Kerr-Erscheinung qualitativ und quantitativ hervorgehen. Diese Beziehung war schon von Lorentz als Grundlage seiner Theorie aufgestellt, doch mit reellem q. Die Kerr-Erscheinung konnte dann wohl qualitativ, aber nicht quantitativ beschrieben werden; es blieb eine Differenz mit den Beobachtungen bestehen, die sogen. Sissinghsche Phasendifferenz. Nimmt man jedoch auch q komplex, in der Weise, dass das Argument dieser Grösse der Sissinghschen Phasendifferenz gleich gesetzt wird, so ergiebt sich eine völlige Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Für den reellen Teil von q wird bei *Fe*, *Co* und *Ni* aus Beobachtungen über den Hall-Effekt ein viel geringerer Wert gefunden als aus Beobachtungen über den Kerr-Effekt; man wird also annehmen müssen, dass q bei Wechselströmen von der Periode abhängig ist.

Wind leitet sodann eine neue magneto-optische Erscheinung aus seiner Theorie her und berechnet für *Fe*, *Ni* und *Co* den Betrag aus früheren Kerr-Beobachtungen. Dieser neue magneto-optische Effekt wird verursacht bei Reflexion an einen senkrecht auf der Einfallsebene magnetisierten Spiegel, welche Magnetisation bis jetzt als ganz wirkungslos betrachtet wurde. Beobachtungen von P. Zeeman (siehe weiter unten) bestätigten die Voraussagungen der Theorie.

Weiter wird die Beziehung besprochen zwischen der von Wind aufgestellten Theorie und derjenigen Drudes und Goldhammers. Drudes Theorie ist weniger allgemein als die Windsche, weil darin die Hypothese enthalten ist, dass der elektrische Strom aus zwei verschiedenen Teilen besteht, von welchen der eine das Ohmsche Gesetz befolgt, während der andere der Ableitung nach der Zeit der elektrischen Verschiebung (Verschiebungsstrom) gleich ist — eine Hypothese, welche nicht in der Windschen Theorie enthalten ist. Auch die Goldhammersche Theorie enthält verdeckt die genannte spezielle Hypothese.

Schliesslich leitet der Verf. obige Gleichung (1) aus der neueren Lorentzschen Elektrizitätstheorie her, unter Voraussetzung, dass die positiv und negativ geladenen Ionen eine verschiedene Beweglichkeit besitzen, und dass in einem Metall zweierlei Ionen sich befinden; die elektrischen und die konduktiven Ionen, welche ungleiche Wirkungen von den ponderablen Teilchen erleiden.

van Laar.

---

123. Messungen über den Einfluss einer Magnetisation senkrecht auf die Einfallsebene bei an einem eisernen Spiegel reflektiertem Licht von P. Zeeman, Versl. K. A. v. W. Amst. 27 Juni 1896; Arch. Neerl. (2) **1**, 221—228. 1897. Wie schon im vorhergehenden Referat angedeutet wurde, war der Zweck dieser Messungen die Windsche Schlussfolgerung zu prüfen, dass sogar eine Magnetisation senkrecht auf der Einfallsebene einen gewissen Einfluss ausüben muss auf durch einen Spiegel reflektiertes Licht (wenn nämlich das Licht senkrecht auf der Einfallsebene polarisiert ist). Dieser Einfluss besteht darin, dass eine magne-

tische Komponente auftritt, welche gleichfalls senkrecht auf dieser Ebene steht. Mit einem Babinetschen Kompensator wurde die Erscheinung (deren Wert nach der Berechnung von Wind so geringfügig ist, dass sie leicht unbemerkt bleibt) qualitativ genügend nachgewiesen. *van Laar.*

---

124. Messungen über die magneto-optische Sissinghsche Phasendifferenz bei polarer Reflexion an Nickel von C. H. Wind, Arch. Neerl. (2) **1**, 369 bis 375. 1898. Nachdem Sissingh schon 1893 gefunden hatte, dass bei äquatorialer Reflexion des Lichtes an Spiegel von magnetisiertem Eisen eine Phasendifferenz auftritt zwischen der beobachteten Phase der magneto-optischen Komponente der Kerr-Erscheinung und der aus der Lorentzschen Theorie theoretisch hergeleiteten Phase (siehe oben), fand auch etwas später Zeeman, dass die nämliche Phasendifferenz bei polarer Reflexion an Eisen auftritt, und dass eine ganz ähnliche Differenz bei Kobalt gefunden wird. Jetzt hat Wind konstatiert, dass auch bei Nickel eine Phasendifferenz auftritt, welche ziemlich unabhängig von dem Einfallwinkel gefunden wird. Die zuverlässigsten Messungsreihen ergaben für die Sissinghsche Phasendifferenz bei Nickel (gelbes *D*-Licht) den Wert:

$$36°44' \pm 20'.5.$$

Es drängt sich somit stets stärker die Einsicht auf, dass diese Phasendifferenz eine ganz bestimmte physische Bedeutung habe. *van Laar.*

Bücherschau.

Vorlesungen über theoretische Physik von H. von Helmholtz. Bd. 2, Abt. 1: **Vorlesungen über die Dynamik diskreter Massenpunkte** (X + 380 S.). Preis M. 15.—. — Bd. 3: **Vorlesungen über die mathematischen Prinzipien der Akustik** (X + 256 S.). Preis M. 12.—. Leipzig, J. A. Barth, 1898.

Als im vorigen Jahre der fünfte Band (Elektromagnetische Theorie der Lichter) des auf sechs Bände angelegten Gesamtwerkes erschien, wurde die Aussicht, ein vollständiges Bild der physikalisch-mathematischen Anschauungen des Meisters dieser Disziplin über das ganze Gebiet der Physik zu erhalten, allseitig mit grösster Freude und lebhaftestem Danke begrüsst. Die vorliegenden zwei neuen Bände können diese Empfindungen nur noch steigern, denn sie werden sicherlich einen grossen Einfluss auf das Denken der jüngeren Generationen der beteiligten Fachgenossen ausüben.

Von Helmholtz ist gelegentlich gesagt worden, er sei zwar kein geschulter Mathematiker gewesen, hätte aber jederzeit bei seinen Arbeiten so viel Mathematik gelernt oder selbst gemacht, als er für seine Zwecke nötig hatte. Diese Eigentümlichkeit tritt in der Art, wie er seinen Hörern die mathematische Physik vorgetragen hat, und wie sie in seiner „theoretischen Physik" vorliegt, auf das deutlichste hervor. Überall ist es die gegenständliche Anschauung, an der sich die Behandlung des Problems entfaltet; der mathematische Apparat wird erst in Anwendung gebracht, nachdem der Schüler eine klare Vorstellung von dem physikalischen Inhalt der Aufgabe gewonnen hat, und jedes Formelergebnis wird wieder in die Anschauung zurückübersetzt. Die wundervolle Klarheit und Durchsichtig-

keit der Darstellung, welche dadurch gewonnen wird, kann nicht geschildert, sondern nur erfahren werden; wie sie dem Anfänger das Eindringen erleichtert, gereicht sie dem Erfahrenen zu immer erneuter Freude und intellektuellen Genuss.

Von den beiden vorliegenden Werken ist für den Kreis der Zeitschrift das erste, die Dynamik diskreter Massenpunkte, von besonderer Bedeutung. Er enthält das, was gewöhnlich als Mechanik bezeichnet wird, und bringt nach einer kinematischen Einleitung zunächst die Dynamik eines materiellen Punktes, auf Grund der Newtonschen Axiome behandelt, mit Anwendungen auf Zentrifugalkraft, Schwerkraft und Schwingungen. Dann folgt die Dynamik eines Massensystems mit den Sätzen über den Schwerpunkt und das Trägheitsmoment, woran sich ein Kapitel über das Energieprinzip und eines über die Planetenbewegungen schliesst. Der letzte Teil handelt von den zusammenfassenden Prinzipien der Dynamik, dem Prinzip der virtuellen Verschiebungen, den Prinzipien von d'Alembert und von Hamilton, mit einem Schlusskapitel über die Ausdehnung des Geltungsbereiches der dynamischen Prinzipien.

Auf Einzelheiten einzugehen, ist hier nicht der Ort. Es kann nur wiederholt darauf hingewiesen werden, dass kein Jünger der messenden Wissenschaften es unterlassen sollte, an dieser Quelle von unübersehbarer Ergiebigkeit sich die Mittel und Kräfte für die Ausführung seiner eigenen Aufgaben, die Anleitung zur Aufstellung und Durchführung klar gedachter Probleme zu schöpfen. Denn fast noch grösser, als der sachliche Wert des Vorgetragenen ist überall in diesen Werken ihre Bedeutung für die Methodik der Wissenschaft. *W. O.*

Die photographischen Kopierverfahren mit Silbersalzen (Positivprozess) auf Salz-, Stärke- und Albuminpapier u. s. w. von J. M. Eder. 2. Aufl. (IV. Bandes erstes Heft des „Ausführlichen Lehrbuches der Photographie"). VIII u. 194 u. XII Seiten. Halle, W. Knapp, 1898, Preis Mk. 5—.

In gewohnter übersichtlicher und vollständiger Weise hat der Verfasser seinen Gegenstand entsprechend dem heutigen Entwickelungszustande dargestellt und dabei Wissenschaft und Praxis in gleicher Weise berücksichtigt. Wenn letztere der ersteren gegenüber ungemein überwiegt, so hat das nicht nur einen äusserlichen Grund. Die wissenschaftliche Deutung der zahllosen Thatsachen, welche die Praxis zu Tage gefördert hat, lässt gerade in diesem Gebiete noch sehr auf sich warten, und zahllose Dinge, die von dem mit der heutigen allgemeinen Chemie Vertrauten leicht gedeutet werden können, müssen noch bis auf den heutigen Tag ein lebloses Dasein als einzelstehende Thatsachen führen, während sie fruchtbare Keime zu weiteren praktischen wie wissenschaftlichen Entwickelungen abgeben könnten. Allerdings kann es sich hierbei nur um die Anwendung der wissenschaftlichen Gesetze der chemischen Dynamik handeln; die Übertragung molekularhypothetischer Anschauungen auf dies Gebiet ist wie immer entweder verurteilt, post festum zu kommen, oder gar irrtümlichen Verallgemeinerungen Vorschub zu leisten.

Als Ausgangspunkt solcher Entwickelung wird auch der vorliegende Teil des grossen Werkes ebenso dem Forscher Dienste leisten, wie es sich dem Praktiker als ein unentbehrliches Nachschlagebuch vertraut gemacht hat. *W. O.*

Die Arbeit der Verdauungsdrüsen. Vorlesungen von J. P. Pawlow, deutsch von A. Walter. (XII und 199 S.) Wiesbaden, J. F. Bergmann, 1898. Preis M. 4.60.

Bei der grossen Rolle, zu welcher die allgemeine Chemie bei der Entwickelung der Physiologie in weit höherem Masse als bisher berufen sein wird, ist auch umgekehrt für die Mitarbeiter im physikochemischen Gebiete von wesentlichem Interesse, sich mit den Fortschritten in dieser Nachbarwissenschaft vertraut zu machen. Einen solchen erheblichen Fortschritt, welcher vielleicht den für den Chemiker zugänglichsten und interessantesten Teil der Physiologie, die Verdauungserscheinungen, betrifft, haben wir in dem vorliegenden Werke vor uns. In lebhafter Sprache und unter beständiger Veranschaulichung durch glänzend durchgeführte Tierversuche werden uns die Ergebnisse zehnjähriger Arbeiten aus dem vom Verfasser geleiteten Laboratorium geschildert, welche vielfache neue Aufschlüsse über die genannten Vorgänge geben und dadurch, wie durch ihre Methodik, reges Interesse erwecken.

Indem wegen der Einzelheiten auf das Studium des Buches selbst verwiesen wird, kann vielleicht noch ein Punkt von allgemeinerer Art hervorgehoben werden. Das Werk stellt sich dar als das Ergebnis gemeinsamer Arbeit eines Laboratoriums und wird als solche vom Verfasser mitgeteilt. Es ist dies ein weiteres Zeichen für die wesentliche Änderung, welche der wissenschaftliche Betrieb in den letzten Decennien mehr und mehr erfährt. Das erste und grösste Beispiel für die Organisation einer solchen Gesamtarbeit von Meister und Gesellen, welch letztere selbst auf dem Wege zur Meisterschaft sind, hat uns Liebig geliefert, und auf deutschem Boden hat sich mehr als sonst irgendwo die „Schule" in diesem besten Sinne entwickelt. Aber diese wissenschaftlich-praktische Methode ist dazu bestimmt, ihren Weg über die ganze Welt zu machen, und als willkommenes und hocherfreuliches Zeichen ihres Fortschrittes ist auch das vorliegende Werk zu begrüssen. *W. O.*

Der elektrische Widerstand der Metalle von C. Liebenow. Encyklopädie der Elektrochemie. Bd. 10. 93 S. Halle a. S., W. Knapp, 1898. Preis M. 2.40.

Das Büchlein enthält eine Entwickelung der Theorie, dass der Widerstand metallischer Leiter von einer Vernutzung der elektrischen Energie infolge von Peltierwirkungen zwischen den kleinsten Teilchen herrührt. Wenn auch der Grundgedanke bereits früher durch Lorenz und unabhängig von ihm durch den Ref. aufgestellt und nach verschiedenen Seiten entwickelt worden ist — was der Verf. zu seinem eigenen Nachteil hier unbemerkt gelassen hat —, so hat doch die hier gegebene Darstellung ihren eigenen Wert, da insbesondere die früher nur angedeuteten Verhältnisse bei Metallgemischen eingehend erörtert und zu bestimmten Schlüssen auf das Vorhandensein bestimmter chemischer Verbindungen verwertet worden ist. Ebenso ist nicht versäumt worden, auf die Brauchbarkeit dieses Hilfsmittels für weitere Forschungen hinzuweisen. *W. O.*

Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik von A. Parnicke. 2. Aufl. VIII u. 426 S. Frankfurt a/M., H. Bechhold, 1898. Preis M. 12.—.

Bereits in seiner ersten, 1894 herausgegebenen Auflage hat das vorliegende Werk allerseits günstige Aufnahme erfahren, da es thatsächlich eine vorhandene

Lücke ausfüllte, indem es die Kluft zwischen dem präparativ-chemischen Betriebe, wie ihn der Student im Laboratorium kennen lernt, und dem, welcher in der Grossindustrie üblich und notwendig ist, überbrücken half. Das Werk enthält das Wesentliche, was für den Betriebschemiker aus dem technischen Gebiet zu wissen nützlich ist; nach einer Einleitung über Dichtungen, Wärmeschutzmittel, Hähne, Ventile u. s. w. erörtert es in zwölf Abteilungen folgende Gegenstände: Kraft- (besser Energie-)quellen; Kraftübertragungen; Transporteinrichtungen; Zerkleinerungs- und Mischmaschinen; Schmelz-, Löse- und Auslaugevorrichtungen; Konzentrationsvorrichtungen; mechanische Trennungen; Trockenanlagen; technische Messapparate; Ventilations- und Badeeinrichtungen; gesetzliche Verordnungen.

Soviel der Ref. beurteilen kann, ist die Behandlung der Gegenstände sachgemäss, ausreichend und vielfältig Neues bringend. Das Werk wird somit ein gutes Hilfsmittel sein, um dem an der Universität ausgebildeten Chemiker den Übergang in die Praxis zu erleichtern, wenn es auch naturgemäss ein systematisches Studium der Maschinenkunde nicht ganz zu ersetzen vermag. *W. O.*

Praktikum der wissenschaftlichen Photographie von Carl Kaiserling. XII und 404 S. Berlin, G. Schmidt, 1898. Preis Mk. 8—.

Der Ausdruck „wissenschaftliche Photographie" ist in solchem Sinne zu nehmen, dass es sich um die Anwendungen der Photographie in den verschiedenen Gebieten der Wissenschaft handelt, nicht etwa um die wissenschaftliche Begründung der photographischen Vorgänge. Letztere kommt zwar auch zur Geltung, aber nur in solchem Umfange, als für den praktischen Zweck erforderlich ist, und geht nicht über das Übliche hinaus.

Der Inhalt ergiebt sich aus den Kapitelüberschriften: das Licht und seine Wirkungen; der Aufnahmeapparat; die Aufnahme; das Negativverfahren; das Positivverfahren: Vergrösserung und Mikrophotographie; die Stereoskopie; die Verwendung der Röntgenstrahlen; die Photographie in natürlichen Farben und die Reproduktionsverfahren.

Die Behandlung dieser Gegenstände ist fast durchgängig sehr befriedigend. Da dem Verfasser in erster Linie die Bedürfnisse der medizinischen Wissenschaft nahe lagen, so ist auch auf diese vorwiegend Rücksicht genommen worden, während Spektral- und Sternphotographie und Ähnliches nicht behandelt worden ist. Mit dieser Einschränkung wird das Werk auch dem Leserkreise der Zeitschr. zu empfehlen sein und als das Ergebnis persönlicher Erfahrung im Unterricht wie in der Praxis einen selbständigen Wert beanspruchen können. *W. O.*

Traité d'Analyse des Substances Minérales par Ad. Carnot. T. I., Méthodes générales d'analyse qualitative et quantitative. 922 S. Paris, Vve Ch. Dunod. 1898.

Der Verfasser hat sich längst in seinem Vaterlande den Rang einer Autorität auf dem Gebiete der Mineralanalyse erworben. Das vorliegende umfangreiche Werk stellt demnach im wesentlichen den Stand der analytischen Chemie, als Kunst betrachtet dar, wie sie in Frankreich geübt wird, und ist von diesem Gesichtspunkte aus nicht weniger interessant, als ihrem allgemeinen Inhalte nach.

Eine Durchsicht des reichen Inhaltes ergiebt einen sehr dankenswerten Umfang des Gebotenen. Neben den traditionellen Methoden der Prüfung mit dem

Lötrohr und auf trockenem Wege finden wir ausführliche Anweisung zu spektralanalytischen und mikrochemischen Versuchen. Dann folgt die Beschreibung der Trennungs- und Erkennungsmethoden auf nassem Wege, die mit bemerkenswerter Sorgfalt und Vollständigkeit durchgeführt ist. Es schliessen sich Kapitel über die Technik der gewichtsanalytischen Methoden, Elektroanalyse, Massanalyse, kolorimetrische Bestimmungen und Gasanalyse an.

Im einzelnen wäre allerdings mancherlei zu bemerken. Das Buch macht nicht nur seinem ganzen Plan und Wesen nach einen sehr konservativen Eindruck, sondern diese Eigentümlichkeit ist auch bezüglich der benutzten Litteratur vorhanden, welche nicht überall bis auf unsere Tage benutzt ist. So findet man Seite 649 die alten Angaben des Fresenius und Emmerling über die Angreifbarkeit der Gläser durch verdünnte Säuren und Alkalien; auf die neueren Arbeiten über diese Frage, durch welche wir viel eingehenderen Aufschluss erhalten haben, ist nicht hingewiesen worden.

Unter solchen Umständen ist es auch zu erwarten, dass von den neueren Bemühungen, die Kunst der Analyse zu einer Wissenschaft der analytischen Methoden zu gestalten, sich in dem vorliegenden Werke nichts wiederfindet. Bei der Langsamkeit, mit welcher ausserhalb entstandene und entwickelte Ideen gerade in Frankreich Boden finden, ist ja ohnedies eine selbständige Verwertung der neueren Lehren in dieser Richtung hier nicht naheliegend. Um so lehrreicher ist es zu sehen, wie in dem vorliegenden Buche ein ungemein ausgedehntes und zuverlässig beobachtetes Thatsachenmaterial mit grösster Sorgfalt zusammengestellt ist, ohne dass auch nur der kleinste Ansatz zu seiner wissenschaftlichen Verwertung und Bearbeitung gemacht wäre. *W. O.*

Die Entstehung der Daltonschen Atomtheorie in neuer Beleuchtung .... von H. E. Roscoe und A. Harden, deutsch von G. W. A. Kahlbaum. Der „Monographien aus der Geschichte der Chemie" zweites Heft. XIV. u. 171. Leipzig, J. A. Barth. 1898. Preis M. 6.—.

An die englische Originalausgabe des vorliegenden Werkes hat sich eine zum Teil in den Spalten dieser Zeitschrift veröffentlichte Diskussion geknüpft, in welcher das Hauptergebnis jener Arbeit: dass die Quelle von Daltons Gesetz der multiplen Proportion nicht in der Beobachtung, sondern in seinen atomistisch-mechanischen Ansichten zu suchen sei, verschiedenartige Beleuchtung erfahren hat. Bei der Bedeutung, welche die Angelegenheit für die allgemeine Geschichte der Wissenschaft hat, kann eine deutsche Ausgabe mit Dank begrüsst werden, und es brauchen die bei früherem Anlass gemachten Bemerkungen über den Wert geschichtlicher Studien nicht wiederholt zu werden. Auch handelt es sich in diesem Falle um eine so belangreiche Angelegenheit, dass eine eingehende Untersuchung wohl gerechtfertigt ist, und ebenso deren Ausgabe in deutscher Sprache.

Zweifelhafter kann es sein, ob auch eine Übersetzung der beigefügten Aufzeichnungen Daltons ins Deutsche angezeigt war. Ihres dokumentarischen Charakters werden diese Schriftstücke hierdurch zum grössten Teile beraubt, und die Kenntnis der englischen Sprache ist heute, namentlich in Deutschland, nicht so wenig verbreitet, dass nicht hier eine getreue Wiedergabe des englischen Textes vorzuziehen gewesen wäre, oder wenigstens die des Textes neben der Übersetzung.

Was Einzelheiten anlangt, so teilt der Herausgeber auf S. 97 mit, dass er bezüglich der Arbeit des General Roy über die Ausdehnung der Gase nichts hat finden können. Nach Gay-Lussac (Klass. d. ex. Wiss., S. 9) befindet sich die Arbeit des „Oberst" Roy in den Phil. Trans. von 1777, S. 704. — S. 131 ist der Name Atwood auch in der Anmerkung Attwood geschrieben. — S. 137, Z. 4 v. o. steht hinter Gran ein sinnstörendes Komma. Im allgemeinen kann man jedoch dem Herausgeber das Zeugnis grosser Sorgfalt nicht versagen.

Nicht ohne Kopfschütteln wird man indessen aus S. XIII der Einleitung des Übersetzers entnehmen, dass ihm die Entzifferung der folgenden Aufzeichnung

c. ox.		ox.		carb. acid
100.	—	47	—	94

nicht gelungen ist, da doch die Deutung

carbonic oxyde		oxygen		carbonic. acid.
100 vol.	+	47 vol.	geben	94 vol.

so nahe liegt, und die Abweichung der angegebenen Zahlenwerte von den richtigen für einen Kenner der Daltonschen Anschauungen keiner Erklärung bedarf. Vollends aber erstaunt man, wenn man auf S. 108 ebendieselbe Beziehung, nämlich

Kohlenoxyd		Sauerstoff		Kohlensäure
100	—	47	—	94

ausdrücklich angegeben findet. Der Herausgeber hat also die von ihm mit heissem Bemühen gesuchte Deutung unter den Händen gehabt, geschrieben und korrigiert, ohne sie als solche zu erkennen.

In der Vorrede schüttet Hr. Kahlbaum seinen Zorn gegen den Ref. darum aus, dass er nicht, wie alle anderen Recensenten des ersten Heftes der „Monographien", nur unbedingtes Lob füs dieses gehabt hat. Da sich die Polemik eingestandenermassen nicht gegen das vom Ref. Gesagte, sondern gegen das vom Verf. „zwischen den Zeilen" Gelesene, d. h. willkürlich Dazugesetzte richtet, so kann sie auf sich beruhen bleiben. Für die „in neuerer Zeit besonders notwendige Stärkung der Selbstkritik" (S. X) wird der oben aufgewiesene Mangel historischer Technik geeignetes Material liefern. *W. O.*

Nachtrag

zu **Studien über Dampfspannkraftmessungen II** von Georg W. A. Kahlbaum

(diese Zeitschrift, dieses Heft, S. 577 ff.).

Auf Seite 630, Zeile 15 von oben hinter „müssen" ist einzuschieben:

„Dasselbe gilt von Staedel und seinen Schülern: Hahn, Vollmar u. s. w., die bei Aufstellung der Siedepunktsregelmässigkeiten der gechlorten Äthane zwischen 400 und 1080 mm Druck beobachteten. Urban, der mit der gleichen Arbeit wie Markwald (Berliner Preisaufgabe) in Halle promovirte (Dissertation 1888), betont am Schluss ausdrücklich die Minderwertigkeit solcher Aufstellungen; möglich dass ihm darum der Preis in Berlin entging."

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, M. BERTHELOT in Paris, J. W. BRÜHL in Heidelberg,
H. LE CHATELIER in Paris, C. M. GULDBERG und P. WAAGE in Christiania,
A. HORSTMANN in Heidelberg, H. LANDOLT in Berlin, O. LEHMANN in Karlsruhe,
D. MENDELEJEW und H. MENSCHUTKIN in St. Petersburg, W. NERNST in Göttingen,
L. F. NILSON und O. PETTERSSON in Stockholm, L. PFAUNDLER in Graz,
W. RAMSAY in London, F. M. RAOULT in Grenoble, R. SCHIFF in Modena, W. SPRING in Lüttich,
J. THOMSEN in Kopenhagen, T. E. THORPE in London

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD und **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

XXVI. BAND. 4. HEFT.

MIT 19 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1898.

Ausgegeben am 15. August 1898.

Inhalt.

Seite

G. W. A. Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftmessungen. II. (Mit 3 Figuren im Text.) 577

N. H. Pélabon, Über die Dissociation des Selenwasserstoffs. (Mit 7 Figuren im Text.) 659

Th. W. Richards, Die Übergangstemperatur des Natriumsulfats: ein neuer Festpunkt in der Thermometrie 690

A. A. Noyes, Über die Zuverlässigkeit der mittels der elektrischen Leitfähigkeit bestimmten Dissociationswerte 699

H. Goldschmidt u. *H. C. Cooper*, Versuche über die Löslichkeit der Carvoxime. (Mit 2 Figuren im Text.) 711

H. Kauffmann, Studien über elektrische Schwingungen. Erste (vorläufige) Mitteilung. (Mit 3 Figuren im Text.) 719

A. v. Hemptinne, Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. (Mit 4 Figuren im Text.) 728

Referate:

Abegg, R., Über die an verdünnten Lösungen ausgeführten Gefrierpunktsbestimmungen und ihre Beziehungen zu den Theorien der Lösungen 740

Ampola, G., u. E. Carlinfanti, Untersuchungen über das Verhalten des Nitrobenzols als kryoskopisches Lösungsmittel 739

Aubel, E. van, Über den Schmelzpunkt der Legierung von Aluminium und Antimon, die der Formel $AlSb$ entspricht 742

Auerbach, F., Bemerkungen über die absolute Temperatur 751

Bakker, G., Beziehung zwischen den charakteristischen Constanten der vollkommenen Gase 751

Brush, Ch. F., Der Durchgang strahlender Wärme durch Gase bei verschiedenen Drucken 742

Bucherer, A. H., Über osmotischen Druck 742

Charpy, G., Über die Konstitution der eutektischen Legierungen 751

Cohn, A., Über ein Gesetz der Elektrizitätserregung 744

Dahms, A., Trennungswärmen in Lösungen, Gefrierpunktserniedrigung, Löslichkeit 741

Dieterici, C., Zu Herrn Abegg's Kritik der Gefrierpunktsbestimmungen 740

Drude, P., Die optischen Konstanten des Natriums 745

Groshans, J. A., Über die latente Verdampfungswärme (L oder) λ. Über die Expansion, auch mit Bezug auf die latente Dampfwärme 749

Gumlich, E., Rotationsdispersion und Temperaturkoëffizient des Quarzes 745

Heydweiller, A., Über Schmelzpunkterhöhung durch Druck und den kontinuierlichen Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand 750

Kohlrausch, F., L. Holborn u. H. Dieselhorst, Neue Grundlagen für die Werte der Leitvermögen von Elektrolyten 746

Kümmell, G., Die Überführungszahlen von Zn- und Cd-Salzen in sehr verdünnten Lösungen 752

Lummer, O., u. E. Pringsheim, Bestimmung des Verhältnisses ε der spezifischen Wärmen einiger Gase 741

Lussana, S., u. M. Cinelli, Innere Reibung und elektrolytische Reibung in Lösungen 739

Meyer, G., Bemerkung zu der Abhandlung: „Die Diffusionskonstanten einiger Metalle in Quecksilber“ 745

Mero, N. V., Über die Bildungsgeschwindigkeit der Alkalisalzlösungen 739

Paternò, E., Neue Untersuchungen über das Verhalten des Phenols als kryoskopisches Lösungsmittel 739

Prüfungsbestimmungen für Thermometer, erlassen von der physik.-techn. Reichsanstalt 753

Pulfrich, C., Hilfseinrichtung für die Erzeugung eines konstant temperierten Wasserstromes. — Über einen Natriumbrenner für Laboratoriumszwecke 745

Röntgen, W. C., Über eine neue Art von Strahlen; 1. und 2. Mitteilung. Weitere Beobachtungen über die Eigenschaften der X-Strahlen 748

Rubens, H., Über eine neue Thermosäule 753

Rubens, H., u. E. Aschkinass, Über die Durchlässigkeit einiger Flüssigkeiten für Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge 749

Schmidt, G. C., Über die Beziehung zwischen Fluorescenz und Absorptionsspektrum 750

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages.

Schreber, K., Das elastische Manometer. 705
Seitz, W., Über die Reaktionen der Halogenderivate [illegible] von H. F. Weber 705
Smoluchowski, M., Ritter von Smolan, Über Wärmeleitung in verdünnten Gasen 705
Stscheglajew, J., Über das Spektrum des [illegible] 705
Windelband, O., Über stehende [illegible] Wellen. III. Die Reflexion der Wellen an [illegible] deren Energieverlust, Gesetze der gedämpften Wellen 705
Wiedemann, E. u. G. C. Schmidt, Über die [illegible] 705
Wind, C. H., Theorie der magneto-optischen Erscheinungen und der [illegible] 705
Derselbe, Messungen über die magneto-optische Rotationsdispersion [illegible] Reflexion an Nickel 705
Zeeman, P., Messungen über den Einfluss einer Magnetisierung auf die Wellenlänge [illegible] bei an einem starken Spiegel reflektiertem Licht 705

Bücherschau.

Carnot, Ad., Traité d'Analyse des Substances Minérales. T. I. 705
Eder, J. M., Die photographischen Kopierverfahren mit Silbersalzen. 2. Aufl. 705
Helmholtz, H. von, Vorlesungen über theoretische Physik. Bd. 6, Abt. 1: Vorlesungen über die Dynamik diskreter Massenpunkte. Bd. 6: Vorlesungen über die mathematischen Prinzipien der Akustik 705
Kaiserling, Carl, Fabrikation der wissenschaftlichen Photographie 705
Liebenow, C., Der elektrische Widerstand der Metalle 705
Parmlee, A., Die manuellen Hilfsmittel der chemischen Technik. 2. Aufl. 705
Pawlow, J. P., Die Arbeit der Verdauungsdrüsen. Deutsch von A. Walter. 705
Roscoe, H. E., u. A. Harden, Die Entdeckung der Deutschen Anthracin- [illegible] Beleuchtung . . . Deutsch von G. W. A. Kahlbaum. (Klassiker der exakten Wissenschaften der Chemie zweites Heft) 705

Kahlbaum, G. W. A., Nachtrag zu Studien über Dampfspannungserniedrigung. II. (Zweites Heft S. 57 ff.) 705

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen gratis, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. — Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, lateinischen Blättern erbeten. Zeichnungen für etwaige Autotypie sind in beliebigen Figuren auf besonderen Blättern. Im Interesse der bevorstehenden allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit die wichtigsten Ergebnisse derselben durch den Autor zusammengefasst werden.

Bücher und Abhandlungen, deren Besprechung gewünscht wird, sind portofrei an die Herausgeber zu senden; auch werden die Verfasser von anderweit gedruckten Abhandlungen aus dem Gebiet der physikalischen Chemie um gefällige Einsendung von Separatabdrücken zum Zwecke der Referierens ersucht.

Die geschäftliche Redaktion führt W. Ostwald.*

Die Herausgeber:
Wilh. Ostwald
und
J. H. van 't Hoff.

Der Verleger:
Wilhelm Engelmann.

* Sendungen an den Herausgeber W. Ostwald sind nach Leipzig, Linnéstrasse, gewöhnlich-chemischer Beiträge zu richten.